THE
PHARMACEUTICAL SOCIETY
OF
GREAT BRITAIN

THE PHARMACEUTICAL SOCIETY OF GREAT BRITAIN

LIBRARY.

8016.

29 APR 1947

Pharmaceutisches Central-Blatt

für

1840.

Eilfter Jahrgang.

Erster Band,
von No. 1. bis No. 26.

Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.

350339

8016

PHARMACEUTICAL SOCIETY OF GREAT BRITAIN

Pharmaceutisches Central Blatt.

4. Januar 1840. № 1.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Atomgewichte der einfachen Körper von Berzelius. — Rose und Wittstock über Aetherbildung. — Thialöl oder zweifach Schwefeläthyl von Morin. — Gewinnung des *Storax liquidus* auf Cho und Rhodus nach Landerer. — Drei abyssinische Wurmmittel von Engelmann und Buchner.

Kl. Mitth. Darstellung des Cyanzinks und Cyanquecksilbers. — Krankheitsprodukt des Citronenbaums. — Schimmel des Rhabarbesextracts. — Krystalle in einem *Extr. Trif. fibr. aeth.* — Polirte eingeschliffene Glaspropfen. — Analyse der Quelle zu Johannisbad. — Analyse der Schmetterlingseier. — Dimorphismus des schwefels. Natrons. — Analyse des Mineralwassers von Capbern. — Darstell. des salzs. Narkotins. — Wiederbenutzung der Blutegel.

Atomgewichte der einfachen Körper nach Berzelius.

Name des Körpers.	Zeichen.	O = 100,000.	H = 1,0.	H = 1,0.
Aluminium	Al	171,167	27,432	13,716
Antimon	Sb	806,452	129,243	64,622
Arsenik	As	470,042	75,329	37,665
Baryum	Ba	856,880	137,325	68,663
Beryllium	Be	331,261	53 088	26,544
Blei	Pb	1294,498	207,458	103,728
Boron	B	136,204	21,828	10,914
Brom	Br	489,153	78,392	39,196
Cadmium	Cd	696,767	111,665	55,833
Calcium	Ca	256,019	41,030	20,515
Cerium	Ce	574,796	92,102	46,051
Chlor	Cl	221,326	35,470	17,735
Chrom	Cr	351,815	36,382	28,191
Eisen	Fe	339,205	54,363	27,281
Fluor	F	116,900	18,734	9,367
Gold	Au	1243,013	199,207	99,604
Jod	J	790,460	126,567	63,283
Iridium	Jr	1233,499	197,682	98,841
Kalium	K	489,916	78,515	39,257
Kobalt	Co	368,991	59,135	29,568
Kohlenstoff	C	76,438	12,250	6,125
Kupfer	Cu	395,695	63,415	31,707
Lithium	L	80,375	12,881	6,440

Name des Körpers.	Zeichen.	O = 100,000.	H = 1,0.	H = 1,0.
Magnesium	Mg	158,353	25,378	12,689
Mangan	Mn	345,887	55,432	27,716
Molybdän	Mo	598,520	95,920	47,960
Natrium	Na	290,897	46,620	23,310
Nickel	Ni	369,675	59,245	29,622
Osmium	Os	1244,487	199,444	99,722
Palladium	Pd	665,899	106,708	53,359
Phosphor	P	196,143	31,436	15,717
Platin	Pt	1233,499	197,682	98,841
Quecksilber	Hg	1265,822	202,863	101,431
Rhodium	R	651,387	104,392	52,196
Sauerstoff	O	100,000	16,026	8,013
Schwefel	S	201,165	32,239	16,120
Selen	Se	494,582	79,263	39,631
Silber	Ag	1351,607	216,611	108,305
Silicium	Si	277,312	44,442	22,221
Stickstoff	N	88,518	14,186	7,093
Strontium	Sr	547,285	87,709	43,854
Tantal	Ta	1153,715	184,896	92,448
Tellur	Te	801,760	128,500	64,250
Thorium	Th	744,900	119,292	59,646
Titan	Ti	303,662	48,664	24,332
Uran	U	2711,358	434,527	217,263
Vanadium	V	855,846	137,157	68,578
Wasserstoff	H	6,239	1,000	0,500
	Ḣ	12,478	2,000	1,000
Wismuth	Bi	886,918	142,139	71,070
Wolfram	W	1183,000	189,590	94,795
Yttrium	Y	402,514	64,508	32,254
Zink	Zn	403,226	64,621	32,311
Zinn	Sn	735,296	117,840	58,920
Zirkonium	Zr	420,201	67,340	33,670

H. Rose und Wittstock über Aetherbildung.

H. Rose, indem er von vorn herein sich den Anhängern der Aethyloxydtheorie, als der consequentesten anschliesst, wendet sich dann zur Theorie der Aetherbildung und giebt hier der Liebig'schen, nach welcher die Bildung von Aetherschwefels. allemal dem Freiwerden von Aether vorangehen muss, indem ja der Aether nur von Zersetzung der Aetherschwefels., das gleichzeitig übergehende Wasser aber aus der verdünnten Schwefels. herrührt, den Vorzug. Er schliesst sich auch der Annahme Liebigs an, nach welcher

die Aetherbildung bei 140° — einer Temp., wo sich die Aetherschwefels. zerlegt — durch die locale Abkühlung der Flüss. mittelst des fortwährend zufliessenden Alkohols erklärt werden kann. Dass sich Aether und Wasser, die hier gleichzeitig frei werden, nicht miteinander verbinden, rührt daher, dass beide nur in *statu nascenti*, d. h. im Entstehen aus ein und demselben Zersetzungsprocesse (wie z. B. beim Kochen der Aetherschwefelsäure mit Wasser) sich verbinden können; hier aber entwickeln sich zwar beide gleichzeitig, aber der Aether aus der Aetherschwefels., das Wasser aus der verdünnten Schwefelsäure. Es giebt bekanntlich noch mehrere Oxyde, welche wohl Hydrate geben, aber nicht durch direkte Vereinigung. Die Gegenwart freier Schwefelsäure, welche zum Wasser mehr Verwandschaft hat, als der Aether, und zwar weit über die zur Bildung des ersten Hydrats nöthige Wassermenge hinaus, verhindert also hier die Bildung von Alkohol beim Freiwerden des Aethers aus der Aetherschwefelsäure. Dieses Freiwerden erklärt der Verf. nun ebenfalls nicht blos als eine Wirkung der hohen Temper. auf die Aetherschwefels., sondern durch die Wirkung des anwesenden Wassers, welches sich gegen Schwefels. als stärkere Base verhält, wie der Aether. Daraus ist es erklärbar, dass sich selbst bei Temperaturen weit unter 140° ganz der gewöhnlichen Meinung entgegen, Aether bildet. Um nun beide Hauptpunkte der vorgetragenen Theorie, nämlich 1) dass das mit dem Aether übergehende Wasser (der im Anfange mit destillirende unzersetzte Alkohol bedarf keiner Erklärung) aus der verdünnten Schwefels. herrühre, also erst später zu erscheinen beginnen müsse, als der Aether, und 2) dass sich Aether auch weit unter 140° bilden könne zu erweisen, stellte Wittstock mehrere Versuchsreihen an, deren Resultate, nebst den begleitenden Bemerkungen Rose's hier folgen:

Ad 1). Den ersten Punkt erläutern folgende Versuche: Zwei Pfund Schwefelsäurehydrat wurden kalt mit zwei Pfund wasserfreiem Alkohol gemischt, das Gemenge in einer Retorte möglichst schnell zum Kochen gebracht, die Destillate bei sehr guter Abkühlung nach und nach aufgefangen, und so lange mit der Destillation fortgefahren, bis der Inhalt der Retorte überstieg. Die Destillate wurden in der Reihefolge, in welcher sie übergegangen waren, ihrem absoluten und specifischen Gewichte nach bestimmt. Die Resultate der Versuche waren folgende:

Erstes Destillat. 3 Drachmen 50 Gran — spec. Gew. 0,776*; es hatte sich erzeugt vor dem Kochen des Gemenges; die folgenden Destillate wurden nach dem Kochen überdestillirt.

Zweites Destillat. 3 Unz. 6 Drachm. — spec. Gew. 0,808.

* Die spec. Gewichte, welche sowohl hier, als auch die, welche weiter unten angeführt worden sind, sind alle bei 14° R. bestimmt worden.

Drittes Destillat. 3 Unz. 6 Drachm. — spec. Gew. 0,800.
Viertes Destillat. 3 Unz. 6 Drachm. — spec. Gew. 0'786.
Fünftes Destillat. 3 Unz. 5 Drachm. 50 Gran — spec. Gew. 0776.
Sechstes Destillat. 4 Unz. 1 Dr. 50 Gr. — spec. Gew. 0,761.
Siebentes Destillat. 1 Unze 7 Dr. 10 Gr. — spec. Gew. 0,809.
Achtes Destillat. 1 Unze 2 Drachmen.

Die ersten fünf Destillate bestanden nur aus einer Flüssigkeit; erst das sechste Destillat bestand aus einer wässrigen und einer ätherischen Schicht; die Menge des abgeschiedenen Wassers betrug 3 Drachmen, die ätherische Flüssigkeit hatte das oben angeführte spec Gewicht Das siebente Destillat bestand seinem Volumen nach aus zwei Theilen Wasser und aus drei Theilen einer ätherischen Flüssigkeit von dem angeführten spec. Gewicht. Das achte Destillat bestand fast nur aus Wasser, über welchem eine sehr kleine Schicht von Aether schwamm, der durch Weinöl gelb gefärbt war. Bei fortgesetzter Feuerung stieg der Inhalt der Retorte über.

Die ersten fünf Destillate bestanden aus Aether, gemengt mit Alkohol, welcher in dem Gemenge als solcher enthalten und nicht in Schwefelweins. verwandelt worden war, und der gemeinschaftlich mit dem Aether sich aus dem Gemenge verflüchtigt hatte. Das erste Destillat, welches bei der niedrigsten Temperatur überdestillirt worden war, enthielt dem spec. Gewichte nach viel Aether und wenig Weingeist, ganz gegen die allgemeine Ansicht, dass Aether sich erst beim Kochen des Gemenges bildet. Die Destillate, welche darauf folgten, wurden allmählig, dem spec. Gewichte nach zu urtheilen, immer ätherreicher und enthielten weniger Alkohol, aber erst bei dem sechsten Destillate zeigte sich so viel W., dass es sich abschied und die Menge vermehrte sich in dem Maasse, als die Destillation fortgesetzt wurde.

Die ersten sechs Destillate rochen sehr wenig nach Weinöl; das siebente indessen enthielt Weinöl und roch nach schwefliger Säure. Nachdem die ersten sieben Destillate zusammengegossen worden waren, hatten sie, nachdem das ausgeschiedene Wasser davon abgesondert worden war, ein spec. Gewicht von 0,788.

Ad 2). Es ist eine ziemlich allgemein verbreitete Meinung, dass die Erzeugung des Aethers aus einem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure nur durch Kochen des Gemenges, das erst bei einer bedeutenden Temperatur von ungefähr 140° C. stattfindet, bedingt würde. In vielen Lehrbüchern der Chemie findet man die Behauptung, dass, wenn ein Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol bei einer Temperatur erhitzt wird, bei welcher es nicht kocht, man keinen Aether, sondern nur wasserhaltigen Alkohol erhält. Wäre diese Behauptung richtig, so wäre sie ein wichtiger Einwand gegen die aufgestellte Hypothese. Denn nach derselben würde sich wohl nicht gut der Umstand

erklären lassen, dass das Aethyloxyd bei einer niedrigeren Temperatur als Hydrat, bei einer höheren im wasserfreien Zustand abgeschieden würde. Aber jene ganz allgemein verbreitete Ansicht beruht auf einem unbegreiflichen Irrthume. Man erhält schon Aether aus einem Gemenge von Schwefelsäurehydrat und wasserfreiem Alkohol, wenn man dasselbe im Wasserbade, selbst bei einer Temp., die nicht immer bis zur Kochhitze des Wassers zu gehen braucht, destillirt. Es ist selbst nicht nöthig, wasserfreien Alkohol zu nehmen, sondern man kann wasserhaltigen von 90 p. c. Trall. anwenden, um Aether bei der angeführten Temp. aus dem Gemenge zu erhalten.

Wittstock hat auch hierüber mehrere Reihen von Versuchen angestellt.

I. Es wurden 15 Unzen wasserfreier Alkohol mit einem gleichen Gewichte von Schwefelsäurehydrat kalt gemengt und das Gemenge bei einer Hitze, bei welcher es nicht zum starken Sieden kommen konnte, destillirt; die Destillate wurden bei sehr guter Abkühlung nach und nach aufgefangen, und die Temperatur, bei welcher sie überdestillirten, genau bemerkt.

Erstes Destillat. 1 Drachme 10 Gran — spec. Gew. 0,817, überdestillirt bei 60 bis 80° R.

Zweites Destillat. 3 Unz. 1 Drachm. 10 Gr. — spec. Gew. 0,791, überdestillirt bei 90 — 93° R.

Drittes Destillat. 3 Drachm. 57 Gr. — spec. Gew. 0,772, überdest. bei 75 — 80° R.

Viertes Destillat. 2 Unz. 40 Gr. — spec. Gew. 0,749, überdest. bei 90 — 95° R.

Fünftes Destillat. 5 Drachmen.

Als das Gemenge die Temperatur von 90° erreicht hatte, fing es an, sehr schwach zu sieden; das Sieden hörte jedoch später bei dieser Temperatur auf, jedoch entwickelte sich der Aether dann aus dem erhitzten Gemenge als Bläschen auf ähnliche Weise wie Kohlensäuregas bei gewöhnlicher Temp. aus einer Flüssigkeit entweicht, die stark damit gesättigt ist.

Das erste Destillat roch zwar sehr stark ätherisch, bestand aber hauptsächlich aus Alkohol, der durchs Vermischen mit Schwefels. nicht in Schwefelweinsäure verwandelt worden war. Weder durch Wasser, noch auch durch Chlorcalcium konnte Aether daraus abgeschieden werden. Das zweite, dritte und vierte Destillat bestanden hingegen hauptsächlich aus Aether, der durch Waschen mit blossem Wasser schon abgesondert werden konnte. Erst das fünfte Destillat enthielt ausgeschiedenes Wasser, und zwar dem Volumen nach mehr als die Hälfte; die darüber schwimmende ätherische Flüssigkeit wurde ihrem spec. Gew. nach nicht bestimmt. Dieses letzte Destillat ging

äusserst langsam über, obgleich bisweilen die Temperatur bis zu 100° R. erhöht wurde.

II. Es wurden 17 Unzen wasserfreier Alkohol (vom spec. Gewicht 0,792) mit 18 Unzen Schwefelsäurehydrat kalt gemengt und das Gemenge in einem Wasserbade, dessen Temperatur häufig die des kochenden Wassers nicht einmal erreichte, einer Destillation unterworfen. Die genommenen Mengen sind in den Verhältnissen von gleichen Atomen von jeder der angewandten Substanz.

Erstes Destillat. 3 Drachmen.
Zweites Destillat. 3 Unzen 6 Drachmen — spec. Gew. 0,755.
Drittes Destillat. 3 Drachm. — spec. Gew. 0,745.
Viertes Destillat.

Das erste Destillat bestand aus schon ziemlich reinem Aether; denn eine Auflösung von essigs. Kali schied aus der Flüssigkeit $\frac{2}{3}$ vom Volum an Aether ab. Das vierte und letzte Destillat erst enthielt ausgeschiedenes Wasser und bestand dem Volumen nach nur kaum halb daraus. Es destillirte aber im Wasserbade so ganz ausserordentlich langsam ab, dass viele Stunden dazu gehörten, um wenige Drachmen davon zu erhalten.

III. Ein Pfund Alkohol von 90° Tralles, wie man ihn gewöhnlich zur Aetherdestillation anwendet, wurde mit einem Pfund Schwefelsäurehydrat kalt vermischt und das Gemenge in einem Wasserbade, wie bei den Versuchen der zweiten Reihe, der Destillation unterworfen.

Erstes Destillat. 4 Drachm. 36 Gr. — spec. Gew. 0,833.
Zweites Destillat. 2 Unz. 4 Drachm. 20 Gr. — spec. Gew. 0,787.
Drittes Destillat. 4 Drachm. 50 Gr. — spec. Gew. 0,789.
Viertes Destillat. 5 Drachm. 17 Gr. — spec. Gew. 0,789.
Fünftes Destillat.

Das erste Destillat bestand fast nur aus Alkohol, wie diess auch das spec. Gew. zeigt. Die folgenden Destillate enthielten sehr viel Aether und bestanden grösstentheils daraus. Ausgeschiedenes Wasser zeigte sich auch hier erst bei dem letzten und fünften Destillate, das ungefähr nur aus einer Drachme Flüssigkeit bestand, von welcher nur $\frac{1}{4}$ ausgeschiedenes W. war. Um diese geringe Menge überzudestilliren, war ein Erhitzen von mehr als 5 Stunden nothwendig.

Der Aether, welcher bei der Temperatur des kochenden Wassers aus einem Gemenge von Schwefels. und Alkohol erhalten wird, ist, wie es sich wohl vorher sehen lässt, und wie es auch die spec. Gewichte der Destillate ergeben, weit reiner, wenn wasserfreier, als wenn wasserhaltiger Alkohol angewandt wird. Der Aether, der auf diese Weise aus wasserhaltigem Alkohol erhalten wird, enthält mehr Alkohol, weil beim Vermischen des wasser-

haltigen Alkohols mit Schwefels. weniger Alkohol in Schwefelweinsäure verwandelt wird und mehr im freien Zustand im Gemenge bleibt, als wenn wasserfreier Alkohol angewandt wird.

Die Thatsache, dass Aether aus einem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure schon bei dem Kochpunkt des Wassers erzeugt wird, ist zwar für die Theorie der Aetherbildung sehr wichtig, und man erhält durch diese Methode auch den Aether reiner, besonders von Wasser und von einem weit geringern spec. Gewicht, als wenn er bei der Siedhitze überdestillirt; aber zur Darstellung des Aethers ist sie insofern nicht gut anwendbar, als bei dieser niedrigen Temperatur der Aether, und besonders die letzten Destillate, mit grosser Langsamkeit abdestilliren.

Eine Thatsache scheint sich nicht recht genügend nach der angeführten Theorie erklären zu lassen. Wenn das Wasser als Base gegen das Aethyloxyd auftritt und dasselbe aus seinen Verbindungen ausscheidet, so muss es auffallend erscheinen, dass stärkere Basen als Wasser diese Ausscheidung nicht noch vollkommener bewirken. Aber die Auflösungen der Salze der Schwefelweinsäure mit Kali und Natron können mit überschüssigem Kali behandelt werden, ohne dass dieses das Aethyloxyd abscheidet; und auch die Salze der alkalischen Erden können neben überschüssiger Base bestehen. Es scheint indessen ein Unterschied zwischen dem Verhalten der Doppelverbindung von Schwefelsäurehydrat mit schwefels. Aethyloxyd und den übrigen schwefelweins. Salzen stattzufinden. Erstere wird weit leichter durch W. zersetzt als letztere. Diese Thatsache ist aber durchaus nicht ohne Analogie. Wasser kann viele Salze des Antimonoxyds zersetzen und letzteres als basisches Salz aus diesen Verbindungen ausscheiden, aber die Verbindungen des Antimonoxyds mit Weinsteinsäure und andern nicht flüchtigen organischen Säuren werden durch W. nicht zersetzt.

Nach der früher gebräuchlichen Methode destillirte man den Aether aus einem Gemenge von gleichen Gewichtstheilen von Schwefels. und Alkohol. In diesem ist im Anfange mehr Alkohol als nothwendig ist. Bei dem weiteren Verfolg der Destillation wird aber in dem Maasse, dass Alkohol als Aether abdestillirt, die Menge der Schwefels. immer überwiegender und mit dem grössern Ueberschusse des Schwefelsäurehydrats wird beim Kochen, was in diesem Falle bei hoher Temp. stattfindet, der ausgeschiedene Aether selbst zersetzt und erst in eine Doppelverbindung von schwefels. Aethyloxyd mit schwefels. Aetherol (Weinöl) und endlich durch zu grosse Mengen von Schwefelsäurehydrat und durch zu hohe Temperatur beim Kochen in Elaylglas (ölbildendes Gas) verwandelt. Diese Verwandlung von Aether in Weinöl und in ölbildendes Gas bei einem Uebermaasse von Schwefels. und bei hoher Temperatur, ist nicht das Resultat einer blossen Wasserentziehung. Denn

so wie die geringsten Spuren von Weinöl sich bei der Aetherdestillation zeigen, entwickelt sich eine entsprechende Spur von schwefliger Säure, deren Menge bedeutender wird, wenn ölbildendes Gas sich erzeugt. Die Entstehung des sich dabei ausscheidenden kohleartigen Körpers, welcher in neuern Zeiten von ERDMANN und LOSE untersucht worden ist, hängt daher zusammen mit der der schwefligen Säure, des Weinöls und des ölbildenden Gases, und die Bildung dieser Körper ist das Resultat eines andern Processes, der mit dem der Bildung des Aethers wohl nichts gemein hat.

Wenn daher Aether bei einer sehr niedrigen Temperatur aus einem Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol erzeugt wird, so ist er vollkommen rein von Weinöl. Auch ist nach beendeter Destillation der Rückstand in der Retorte zwar dunkel gefärbt, doch nicht stark, so dass er einem bräunlichen Vitriolöle gleicht, wie es so häufig im Handel vorkommt. Er riecht eben so wenig erkenntlich nach schwefliger Säure, wie der überdestillirte Aether nach Weinöl. Von kohlehaltiger Substanz ist keine Spur ausgeschieden.

Wenn Aether im Wasserbade aus dem Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol destillirt wird, so erhält man, wie man aus den oben angeführten Resultaten ersehen wird, weniger Aether, als man der angewandten Menge des Alkohols nach erwarten sollte und der Rückstand wiegt in dem Maass mehr. Bei den beiden zuletzt angeführten Reihen von Versuchen, bei welchen Aether im Wasserbade erzeugt wurde, wog, bei Anwendung von 17 Unzen wasserfreien Alkohols und 18 Unzen Schwefelsäure, der Rückstand 27 Unzen und der überdestillirte Alkohol enthaltende Aether $4\frac{1}{2}$ Unzen (der Verlust bestand zum Theil in überdestillirtem Wasser, dessen Menge nicht bestimmt wurde, in verflüchtigtem Aether, der in diesem Falle sich deshalb in bedeutender Menge verflüchtigte, weil er ziemlich rein war, so wie in dem Verlust, der beim Ausgiessen entsteht). — Bei Anwendung von 1 *Ct.* wasserhaltigem Alkohol und 1 *Ct.* Schwefelsäure wog der Rückstand $26\frac{1}{2}$ Unzen, die Destillate 4 Unzen und einige Drachmen (der Verlust bestand zum Theil in übergegangenem Wasser, dessen Menge nicht mit Genauigkeit bestimmt wurde). In beiden Fällen war also bei der Schwefels., ausser W., Aether zurückgeblieben, gewiss als Isäthionsäure, auch wohl vielleicht zum Theil als Aethionsäure. Es ist wohl möglich, dass nicht durch unmittelbare Zersetzung des Aethers, sondern nur durch die Zersetzung der Isäthionsäure vermittelst eines Uebermaasses von Schwefelsäure und einer hohen Temperatur, die oben erwähnten Produkte entstehen.

Es ist bekannt, dass man die Entstehung dieser Produkte grösstentheils vermeidet, wenn die Aetherdestillation nach der neuen zweckmässigen Methode geschieht, nach welcher, in dem Maasse, dass Aether abdestillirt, eine gleiche Menge Alkohol in das kochende Gemisch fliesst. Es wird hierdurch verhin-

dert, dass ein Uebermaass von Schwefelsäure auf den Alkohol oder vielmehr auf die Isäthionsäure bei hoher Temperatur einwirken kann. (*Pogg. Ann. XLVIII. p.* 463 — 482).

Ueber Thialöl oder zweifach Schwefeläthyl, von Pyram Morin.

Wenn man eine Mischung von Fünffach-Schwefelkalium mit Weinöl oder mit schwefelweins. Kali und Wasser destillirt, so bekommt man eine ölartige Flüssigkeit, die Zeise mit dem Namen Thialöl belegt.

Die besten Verhältnisse, um die grösstmögliche Menge dieses Produktes zu bekommen, sind: 1 Atom Fünffach-Schwefelkalium = 1496 und 1 Atom schwefelweins. Kali = 2285 oder ungefähr 2 Th. von dem ersteren und 3 Th. von dem letzteren.

Man zerkleinert beide Salze, mischt dieselben, bringt sie in eine mit einer Vorlage versehene Retorte, fügt ein der Mischung gleiches Gewicht Wasser hinzu und unterwirft das Ganze einer Destillation. Man bekommt Wasser und unreines gelbes Thialöl, das zu Boden sinkt. Man hört auf zu erhitzen, wenn der Rückstand in der Retorte anfängt, sehr dick zu werden, setzt von Neuem so viel Wasser hinzu, wie das erste Mal und destillirt wieder. So verfährt man so oft als es die Ausbeute verlohnt.

Wenn man mehr als die angegebene Menge Schwefelkalium anwendet, so bekommt man ein sehr unreines Thialöl. Um es zu reinigen, schüttelt man es zu wiederholten Malen mit dem mehrfachen Gewicht dest. Wassers, trennt dasselbe alsdann von dem letztern und bringt es mit Chlorcalcium in eine Retorte, lässt das Ganze eine Zeit lang stehen und unterwirft es hierauf einer Destillation. Der Kochpunkt ist verschieden, anfänglich bei 150° C. steigt er nach und nach bis 200° C. Man hört mit der Operation auf, wenn die Temperatur bis ungefähr 190° C. gestiegen ist, unterwirft das Produkt einer neuen Destillation, ohne jedoch 180° C. zu übersteigen, wiederholt diese Operation, bis man endlich eine Flüssigkeit erhält, die bei 151° C. siedet und vollständig überdestillirt, ohne den angeführten Siedpunkt weiter zu verändern. Die reine Flüss. beträgt ungefähr die Hälfte der zuerst erhaltenen.

Das Thialöl ist ganz farblos. Es besitzt einen starken, höchst unangenehmen knoblauchartigen Geruch, der leicht Kopfweh verursacht. An der Luft verändert es sich nicht. Es brennt mit blauer Flamme unter Entwicklung von schwefliger Säure. Der Geschmack ist zuerst scharf, nachher etwas süsslich. Es verhält sich vollkommen indifferent gegen Probefarben, sowohl für sich als im aufgelösten Zustande. Es siedet und destillirt un-

verändert bei 151° C. Sein spec. Gew. gleicht dem des Wassers. Mit diesem in Berührung schwimmt es anfänglich auf der Oberfläche, nach einiger Zeit jedoch sinkt es zu Boden, indem vielleicht ein Hydrat sich erzeugt? Es ist sehr wenig in W. löslich und kann durch Aether vollständig von demselben getrennt werden. In Aether und Alkohol löst es sich in jedem Verhältniss. Quecksilberoxyd wirkt langsam ein und giebt nach und nach eine gelbe Masse. Die weingeistige Lösung des Thialöls giebt mit Bleizucker einen gelblichweissen, mit Sublimat einen weissen flockigen Niederschlag. Salzsäure verhält sich zum Thialöl wie W., sie löst ein wenig davon. Beide destilliren gemeinschaftlich über, ohne eine Verbindung zu geben. Bei der gewöhnlichen Temperatur wirkt Schwefelsäurehydrat nicht auf Thialöl, löst nichts davon, aber bei erhöhter Temperatur zersetzen sich beide und entwickeln schweflige Säure.

Eine möglichst concentrirte Lösung von Kali in W. zersetzt es erst beim Kochen und beim Zutritt der Luft, und giebt eine milchichte Flüssigkeit. Die rauchende und siedende Salpeters. zersetzt es unvollständig; die Wirkung ist sehr heftig, man bekommt eine farblose Flüssigkeit, die keinen knoblauchartigen Geruch mehr besitzt, und die, mit Barytlösung versetzt, allerdings einen Niederschlag von schwefels. Baryt giebt, der aber bei weitem nicht der Menge des im Thialöl enthaltenen Schwefels entspricht. Vielleicht bildet sich eine Verbindung einer Stickstoffsäure mit Thialöl, denn durch Zusatz von Kali kehrt der knoblauchartige Geruch zurück. Wenn man Thialöl mit Brom in Berührung bringt, so erhitzt sich das Gemenge; verdünnt man es mit W., so bleibt es klar, nur durch Destillation bekommt man eine Flüss. mit einem stechenden Geruch gleich dem der Bromwasserstoffs., doch etwas aromatisch.

Die nach Mitscherlichs Methode angeführte Elementaranalyse ergab:

C	39,381	4 =	39,70
H	8,266	10 =	8,08
S	52,648	2 =	52,22
	100,295		100.

Das Thialöl ist also zweifach Schwefeläthyl. Loewig hat schon ein Zweifach-Schwefeläthyl angenommen, welches er durch Destillation von Oxaläther (oxals. Aethyloxyd) und Einfach-Schwefelkalium, das wahrscheinlich Zweifach-Schwefelkalium enthielt, bekommen hat. Die Eigenschaften, die er diesem Körper beilegt, sind dieselben des Thialöls, nur weicht das specifische Gewicht ab. Man kann sich aber bei dieser Eigenschaft leicht täuschen. Indem man fünf verschiedene Schwefelverbindungen von Kalium hat, sollte man auch fünf verschiedene Schwefeläthyle bekommen. Es ist sonderbar, dass man blos Zweifach Schwefeläthyl und freien Schwefel bekommt, sei es

nun durch Anwendung von Fünffach- oder Dreifach-Schwefelkalium. Diese Ausnahme spricht für die Theorie MITSCHERLICHS, dass der Aether als ein Aetherinhydrat anzusehen sei. Endlich wenn man die Theorie und die Nomenclatur ZEISE's annimmt, so ist Zweifach-Schwefeläthyl nichts anderes als das Mercaptum. *(POGG. Ann. XLVIII. p.* 463 — 482*).*

Ueber Gewinnung des *Storax liquidus* auf Cho und Rhodus, nach LANDERER.

In verschiedenen Theilen des festen Griechenlands, so wie auf einigen Inseln des Archipels, findet sich die Storax-Pflanze, *Styrax officinalis.* Sie bildet sich daselbst jedoch nur zu einem kleinen Strauch aus und besitzt nicht den angenehmen Geruch, welcher ihr von den Botanikern zugeschrieben wird. Die Rinde der in Griechenland vorkommenden Pflanze zeigt nicht den geringsten Geruch, was wahrscheinlich von einer Vernachlässigung in der Cultur herkommt. Anders hingegen verhält es sich mit der auf den türkischen Inseln, auf Rhodus und Cho vorkommenden, und von den Choren besonders cultivirten Pflanze. Die Storaxpflanze heisst in Cho und Rhodus *βουχοῦρι.* Sie erfüllt zur Blüthezeit die Luft mit dem angenehmsten Vanillegeruch. Zur Zeit der Einsammlung der Rinde und der jungen Zweige, die man zur Bereitung des *buchuri-jag*, d. i. Styrax-Oeles (Oel heisst auf türkisch jag), verwendet, wird eine Erlaubniss dazu von dem in Rhodus residirenden Pascha erholt und dafür eine Kleinigkeit als Steuer bezahlt. Die mit der Erlaubniss des Einsammelns Ausgerüsteten machen nun mit kleinen Messern Längs-Einschnitte und lösen die frischen Rindenstücke in Form kleiner schmaler Bänder von dem Stamme ab. Ihres klebrigen Saftes wegen backen sie leicht zusammen; man formt daher Knollen *à* 1 Oka = 2 *ℓℓ.* daraus, welche entweder zur Bereitung des *jag* aufbewahrt oder sogleich von rhodischen Kaufleuten gekauft und nach Rhodus geschickt werden.

Die Bereitung des *buchuri-jag* geschieht blos durch Auspressen der erwähnten Knollen in etwas erwärmten Pressen, die man *Styraki* heisst und nicht durch Auskochen. Das durch ein gelindes Auspressen gewonnene *jag* ist von salbenartiger Consistenz, hellgrau von Farbe und verbreitet einen sehr angenehmen Vanille Geruch. Nur diese Sorte wird ausgeführt; man verwendet sie aber auch in Cho und Rhodus zur Bereitung einer sehr wohlriechenden Masse, indem man ihr fein gepulvertes Olibanum zusetzt und daraus Kuchen von der Grösse einer kleinen Faust, die man ebenfalls *Styrakia* nennt, formt. Die Bereitung dieser Masse geschieht ausschliesslich nur von Kloster-Geistlichen, die ihr Product mit dem Kloster-Siegel bezeichnen. Durch

ein nochmaliges Erwärmen und stärkeres Auspressen wird ein beinahe schwarzes *buchuri-jag* gewonnen, welches von den Einwohnern selbst zu den heilkräftigsten Salben und Arzneien gebraucht wird. Die nach dem Auspressen zurückbleibenden Rindenstücke werden zusammengebunden, theils nach Konstantinopel, theils nach Syra verführt und dort als Räucherungsmittel angewendet.

In Betreff des Auskochens der Rinde und des Verfälschens des Styrax-Balsams mit Terpenthin versicherte der rhodische Kaufmann, von dem diese Nachrichten herrühren, dass man damit gar nicht umzugehen verstehen würde, und die Verfälschung mit Terpenthin im Entdeckungsfalle sogar die Todesstrafe nach sich ziehen könnte. *(B. R. XVIII. p. 359 — 362).*

Ueber drei abyssinische Wurmmittel von Engelmann und Buchner.

Die drei hier in Rede stehenden Mittel hat das pharmakologische Kabinet in München durch Herrn Engelmann in Stuttgart erhalten. Der Geber hat darüber selbst folgendes bemerkt:

1) Die Blüthe eines Baumes, welche in Abyssinien die gewöhnliche Medicin gegen den Bandwurm ist, an dem alle Abyssinier ohne Ausnahme leiden; der Bandwurm selbst und diese Medicin heisst auf Amharisch *Koso* auf Tigrisch *Kabi*. Man nimmt so viel von dieser Blüthe, als man mit 5 Fingern greifen kann, macht es zu Pulver, schüttet einen Schoppen Wasser daran und trinkt den Aufguss Morgens nüchtern. Gegen Mittag geht dann der lästige Gast fort, kommt jedoch gewöhnlich (nicht immer) alle zwei oder drei Monate wieder, wo dann die Medicin abermals genommen wird. Das Mittel soll übrigens sehr unschädlich sein.

2) Die Rinde eines gewissen Baumes, die als Medicin gegen den Bandwurm gebraucht wird. Auf Amharisch heisst diese Rinde *Musana*, auf Tigrisch *Besana*, auf Schohaisen, wo dieser Baum besonders wächst, heisst sie *Chumado*. Die Rinde wird pulverisirt und eine gute Hand voll davon eingenommen, entweder in Suppe, oder in Honig, oder in sonst einer geeigneten Flüssigkeit; in kurzer Zeit geht der Wurm ab. Dieses Mittel wird jedoch nicht so allgemein angewendet, wie No. 1, ist aber das Wirksamste, und führt den Wurm gewöhnlich ganz ab, was die andern Heilmittel nicht thun. Die Abyssinier fürchten sich ein wenig davor, weil es sehr kräftig wirkt, vielleicht auch, weil durch übermässige Dosen bisweilen Unglücke geschehen. Am Fusse des Berges Schumfuto im Lande Schohas wächst der Baum häufig und zu einer bedeutenden Grösse. Es ist nicht der Granatapfelbaum.

3) Eine zwiebelartige Frucht, welche ebenfalls als Medicin gegen den

Bandwurm gebraucht wird. Diese Frucht, auf Amharisch *Medjamedjo* genannt, auf Tigrisch *Habadjago*, wächst in Tigre häufig, wirkt gelinde, führt aber den Wurm nicht ganz ab, sondern nur Theile desselben.

Buchner theilt nun über die drei Mittel noch folgende Bemerkungen mit:

No. 1 nennt er *Flores Bracerae*, da er sie unter der Aufschrift *Bracera anthelminthica* erhielt. Diese *Flores Bracerae* sind so fein zerschnittene oder zerriebene Blumen und Blätter mit einigen Stielen untermengt, dass es nicht möglich ist, die natürliche Gestalt einer Blume oder eines Blattes richtig zu bestimmen. So viel lässt sich aus den Blumenkelchen, welche am deutlichsten zu erkennen sind, abnehmen, dass die Blüthen des Gewächses ziemlich klein und jenen von irgend einer Spiraea-Art ähnlich sind; die behaarten trichterförmigen Kelche haben nur eine Länge von 1 bis höchstens 2 Linien, sie sind 5theilig, die Lappen verhältnissmässig sehr lang und über die kleine fleischrothe Blumenkrone hinausragend; die Blätter, so wie die Staubfäden, meistens abgerieben. Die Farbe dieser Pflanzentheile ist grünlichgelb; Geruch balsamisch, jedoch nur sehr schwach, Geschmack ebenfalls unbedeutend, keineswegs unangenehm, weder bitter, noch gewürzhaft, etwas zusammenziehend.

B. hofft in der Folge mehr darüber mittheilen zu können, denn Herr Hofrath v. Schubert hat das Münchner pharmakologische Kabinet ebenfalls mit einer Portion dieser Blumen beschenkt, welche zu einer chemischen Untersuchung hinreichend ist. Beim Aufweichen einiger Blumen mit destillirtem Wasser, um ihre Gestalt besser zu erkennen, fand man vorläufig nur, dass der wässrige Aufguss blassgelb, klar unn leicht zu filtriren ist, einen schwachen angenehmen Geruch und einen gleichfalls nicht unangenehmen und nur wenig herben Geschmack besitzt. Mit Eisenchlorid färbt sich der Aufguss sogleich dunkelgrün, was einen Gehalt von eisengrünendem Gerbstoff verräth. Aus den sinnlichen Merkmalen lässt sich schliessen, dass diess Arzneimittel sehr unschädlich sein mag, und man sollte nicht meinen, dass es ein so kräftiges Anthelminticum sei, wie behauptet wird.

No. 2. *Cortex Musanae*, so nennt B. nach dem Amharischen Namen das Wurmmittel No. 2, kömmt in 3 bis 5 Zoll langen, etwa 1 Zoll breiten und 1 bis 6 Linien dicken Stücken vor. Die Rindenstücke von jüngern Aesten haben eine bräunlich- und grünlichgraue glatte Epidermis; von ältern Aesten aber oder vom Stamme ist die äussere Fläche der Rinde sehr uneben und rissig, die braungelbe Epidermis theils abgerieben. Die darunter liegende Borke ist verhältnissmässig dick, körnig und schwammig, und, eben so wie die untere zähe fasrige Bastschicht, von hellgelber Farbe. Geruch besitzt diese Rinde nicht; der Geschmack ist süsslich und nicht ausgezeichnet.

No. 3. *Semen Medjamedjo* ist die Frucht eines uns gleichtalls noch unbekannten Gewächses; sie hat die Gestalt einer kleinen länglichen Zwiebel, ist 6 bis 9 Linien lang, an der untern dickern Seite 4 bis 5 Linien dick und nach oben in eine Spitze auslaufend; sie enthält unter mehreren trocknen dünnen Häuten von hellbrauner Farbe einen kleinen Kern von der Grösse und Gestalt eines kleinen Apfelkerns. Dieses Samenkorn ist mehlig, geruchlos und von einem scharfen Geschmack. *(Buchn. Rep. XVIII. p. 367 — 372).*

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung des Cyanzinks und Cyanquecksilbers. Nach Bette soll man aus $8\frac{1}{2}$ Th. Blutlaugensalz, $8\frac{1}{2}$ engl. Schwefels. und 16 Th. W. Blausäure entwickeln, diese von 12 Th. officineller Aetzammoniakflüssigkeit, die man mit 16 Th. Wasser verdünnt hat, absorbiren lassen, und die erhaltne Lösung in eine Auflösung von 9 Th. Zinkvitriol in 24 Th. Wasser giessen. Der Niederschlag von Cyanzink wird gut ausgewaschen und beträgt $3\frac{1}{2}$ Th. — Das Cyanquecksilber soll man darstellen durch Hineinleiten von Blausäure in Wasser, worin Quecksilberoxyd suspendirt ist. *(Ann. der Pharm. XXXI p. 214–216).*

Krankheitsprodukt des Citronenbaums. Landerer untersuchte eine terpentinartige Flüss., welche zuweilen krankhaften Geschwülsten der Citronenbäume auf Poros entquillt. Sie ist hell, durchsichtig, sauer, getrocknet gummiähnlich, fast ganz in W. löslich. Alkohol fällt aus der Lösg. Gummi; durch Abdampfen erhält man dann Krystalle eines nicht näher untersuchten sauren Kalksalzes. *(B. R. XVIII p. 62—63).*

Der Schimmel des Rhabarberextracts riecht nach Landerer dem Styrax ähnlich. Durch Alkohol lässt sich aus demselben eine Säure ausziehen. Kaltes W. fällt die Säure aus, warmes W. löst sie auf, beim Erkalten fallen feine, unter balsamischem Geruche sublimirbare Nadeln nieder. Die Lösung der Säure fällt Eisenchlorid nicht. *(B. R. XVIII p. 64—65).*

Krystalle in einem *Extr. Trifol. fibr. aethereum*, welches längere Zeit gestanden hatte, beobachtete Landerer. Sie waren weiss, spiessig, sehr bitter, in W., Weingeist und verd. Säure löslich, durch Alkalien aus den sauren Lösungen fällbar. In der Hitze zersetzten sie sich. *(B. R. XVIII p. 65—66).*

Polirte eingeschliffne Glaspfropfen. Dem Uebelstande der Glaspfropfen, dass sie sich oft gleichsam in den Hals einkitten (dessen Ursachen bekannt sind), kann man nach Hänle abhelfen, wenn man die Pfropfen nach dem Einschleifen wieder polirt. Sie gehen dann, selbst wenn der Flascheninhalt das Glas angreift, stets leicht heraus, sobald die zwischen Pfropfen und Hals befindliche Substanz ganz trocken ist; ist sie noch klebrig, so hilft wenigstens Erwärmung des Halses. *(B. R. XVIII p. 72 — 73).*

Analyse der Quelle zu Johannisbad bei Wildschütz in Böhmen von Dr. Wolf. In dieser Quelle, deren Temperatur $23\frac{1}{4}°$ R. ist, deren spec. Gew. 1,00017 — 1,00010, fand Kablick 1837 *per ℔.*

à 16 Unzen: 0,12384 Gr. Kochsalz, 0,13163 Glaubersalz, 0,14343 kohlensaures Natron, 0,83342 kohlens. Kalk, 0,05245 kohlens. Magnesia, 0,10383 Kieselerde, 0,45824 halbgebundene Kohlensäure; das sich entwickelnde Gas enthält 16,33 p. c. Sauerstoff und 83,67 Stickstoff. Nach des Verf. Angabe dagegen enthalten 16 Unzen Gran: 0,06353 schwefels. Kali, 0,08039 schwefels. Natron, 0,00132 phosphors. Natron, 0,02511 Chlornatrium, 0,28323 kohlens. Natron, Spuren von kohlens. Lithion, 0,00418 kohlens. Strontian, 1,02096 kohlens. Kalk, 0,25192 kohlens. Magnesia, 0,00048 kohlens. Eisenoxydul mit Manganspuren, 0,31246 Kieselerde, 0,00240 organische Substanz; dazu 0,70426 (1,3062 cub.″) halbgebundene Kohlensäure der Bicarbonate und 0,26113 absorbirtes Gas. Das absorbirte Gas beträgt in 1000 Theilen des Wassers 0,00053 Kohlens., 0,27954 Stickstoff, 0,05994 Sauerstoff; zusammen 262,66 Raumtheile, während die halbgebundene Kohlens. 462,8 Raumtheile betragen würde. — Die Quelle schliesst sich also dem Wildbade (Würtemb.), dem Schlangenbade, der Quelle zu Schönau bei Teplitz und der Gasteiner Quelle am nächsten an. *(Med. Jahrb. des österr. Staats. XX. p.* 342 u. 539*).*

Analyse der Schmetterlingseier. H. Reinsch fand, dass die Eier des *Papilio Crataegi* 75 p. c. Wasser, 8,32 Eiweiss, 2,14 verhärtetes Eiweiss, 8,22 fettes Oel mit Spuren von äth. Oel und Schwefel, 0,88 Wachs, 4,65 Leim und Ammoniak (?), 0,57 phosphors. Kalk, 0,22 kohlens. Kalk, Spuren von Eisen enthalten. *(J. f. pr. Ch. XVI. p.* 113 — 118*).*

Diamorphismus des schwefels. Natrons. Poumaréde reinigte vor Kurzem Zink durch Auflösen in verd. Schwefelsäure, Fällen mit kohlens. Natron u. s. w. Zufällig war die entstandene Auflösung von schwefels. Natron im höchsten Grade concentrirt geworden. Nach einigen Stunden schied sie eine Menge sehr kurzer vierseitiger, vierflächig zugespitzter Prismen, gemengt mit vollkommnen Octaëdern aus, welche sich so gruppirten, dass die Axe des Prismas rechtwinklig auf die Oberfläche der Flüssigkeit gerichtet war. Die Analyse dieser dem schwefels. Kali isomorphen Krystalle entsprach ganz der Formel $NaO + SO_3 + 10$ aq. *(J. de Pharm.)*

Analyse des Mineralwassers von Capbern in den Pyrenäen. Nach la Tour de Trie ist dieses Wasser, welches übrigens $19\frac{1}{2}°$ R. warm, klar, geruchlos, von schwach salzigem Geschmacke ist und mit der Zeit organische Flocken absetzt, ausgezeichnet durch seinen Gehalt an Sauerstoffgas. Es enthält *per* Litre: 49 c. c. Kohlensäure, 18 c. c. Sauerstoff, 28 c. c. Stickstoff; 0,076 Grm. org. Substanz, 0,032 Chlormagnesium, 0,044 Chlornatrium, 0,016 Chlorcalcium, 0,464 schwefels. Magnesia, 0,072 schwefels. Natron, 0,012 kohlens. Magnesia, 0,220 kohlens. Kalk, 1,096 schwefels. Kalk, 0,024 Eisen, 0,028 Kieselerde. *(J. de Pharm.* 1839, *Juin.)*

Darstellung des salzs. Narkotins. O'Shaugnessy reibt 2 *Th.* Opium mit 20 *Th.* Alkohol ab, bis alles Lösliche ausgezogen ist, versetzt die verd. Lösung mit Amm. bis zu entstehender Trübung, destillirt dann 15 *Th.* ab und lässt erkalten. Die sich ausscheidenden Krystalle werden durch Waschen mit W. von mekons. Ammoniak befreit und dann durch verd. Salzsäure das Narkotin aufgelöst, wobei Harz zurückbleibt. Die filtrirte Lösung giebt beim Verdampfen salzs. Narkotin als röthliche, glasige, sehr bittere, in

W. und Weingeist leicht lösliche Masse. Dieses salzs. Narkotin ist es, welches der Verf. in Ostindien so wirksam gegen Wechselfieber fand. (*The Lancet* 1839, *July.*)

Wiederbenutzung der Blutegel. An der berliner Charité hat man schon lange die Erfahrung gemacht, dass Blutegel ihre Saugfähigkeit bald wieder erlangen, wenn man sie nach dem Saugen einige Minuten in Moselwein — oder auch verdünnten Weinessig legt. — Dr. Boer in Berlin fasst den vollgesogenen Blutegel sogleich nach dem Abfallen mit Daumen und Zeigefinger der linken Hand beim Schwanze und entleert ihn durch streifenden Druck mit denselben Fingern der rechten Hand, wobei man jedoch nicht bis an das Mundende kommen darf, um den Saugapparat zu schonen. Der entleerte Egel wird in W. abgespült und in ein Glas gesetzt, welches $\frac{1}{2}''$ hoch Sand und darüber frisches, mit etwas weissem Franzwein (2 Theelöffel per Quart) versetztes Wasser enthält. Man giebt alle Tage frisches Wasser, dem man jedoch vom $4\frac{1}{2}$ Tage an keinen Wein mehr zusetzt. Die so behandelten Egel sind nach einigen Minuten wieder munter und saugfertig. Ihre Sauglust wird sehr erhöht, wenn man vor dem Ansetzen die obere u. untere Fläche u. den Schwanz mit etwas Wein bestreicht. Boer war so im Stande, bei einem Arbeiter 4 Blutegel die Dienste von 12 verrichten zu lassen, indem er jeden 3 mal hintereinander saugen liess. (*Hufel. Journ.* 1839. *Sept.*).

Die directe Bildung salpetrigs. Salze, welche man bisher läugnete, hat Fritzsche zuerst zufällig im Kaliapparate bei Verbrennung stickstoffiger Körper nach der Methode von Hess bemerkt. Sowohl Aetzkalilauge, als Natronlauge, Barytwasser u. in W. vertheiltes Bleioxyd geben, mit dem aus rauchender Salpeters. durch Erwärmung oder mit dem durch Behandlung von Stärke mit Salpeters. entwickeltem Gase behandelt viel salpetrigs. Salz u. nur wenig salpetersaures. Das salpetrigs. Blei krystallisirt aus der filtrirten Flüss. beim Abdampfen in gelben Schuppen, der salpetrigs. Baryt muss durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Aus der mit salpetriger S. gesättigten Kalilauge fällt salpeters. Silber viel salpetrigs. Silber. (*Bull. de Pétersb. No.* 131. 131.).

Aufbewahrung destill. Wässer. J. Schmidt in Kaschau hat einige Beobachtungen gemacht, welche darauf hinzudeuten scheinen, dass sich dest. Wässer in metallenen Gefässen länger halten, als in gläsernen. Die Sache ist näherer Prüfung werth. (*B. R. XVIII. p.* 221).

Krankhaft veränderter Moschus. Dr. Hopff erhielt neulich einen äusserlich untadelhaften Moschusbeutel, welcher aber innerlich nur wenig ziemlich trocknen Moschus, übrigens aber harte, rundlich stängliche z. Th. mit häutigen Rudimenten versehene Körper enthielt, welche sich bei näherer Untersuchung wie sehnige oder faserstoffige (plastische) von Moschussubstanz durchdrungene Aftergebilde verhielten, die wahrscheinlich einer Entzündung des Beutels im lebenden Thiere ihre Entstehung verdanken. (*B. R. XVIII. p.* 216—220).

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

11. Januar 1840. **№. 2.**

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Regnault über die Einwirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther, Chlorwasserstoffholzäther und einige andere Verbindungen der Aether- und Holzätherreihe. — Schwefeläthyl, Schwefelmethyl, unlösliches Chloral und Weinöl von Regnault. — Wackenroder über Auffindung kleiner Mengen von Gold.

Kl. Mitth. Gefärbte arsenige Säure. — Kampher.

Regnault über die Einwirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther, Chlorwasserstoffholzäther und einige andere Verbindungen der Aether- und Holzätherreihe.

Als allgemeines Resultat dieser Arbeit kann man eine wiederholte Bestätigung der Substitutionstheorie in ihrer einfachsten Gestalt ansehen; das Chlor, wenn es ohne Concurrenz von Wasser oder andern alterirenden Nebenumständen auf eine Verbindung der Aetherreihe einwirkt, verdrängt entweder den Wasserstoff schrittweise, an dessen Stelle sich selbst substituirend; bei Anwesenheit von Wasser wird in der Regel gleichzeitig dieses zerlegt und an die Stelle des entzogenen Wasserstoffs nicht Chlor, sondern Sauerstoff substituirt. So entstehen durch Chlor aus wasserfreiem Aether die Verbindungen $C_4 H_{10} O$ — $C_4 H_8 Cl_2 O$ (Chloräther d'Arcets) — $C_4 H_6 Cl_4 O$ (Malagutis Chloräther*) — $C_4 H_4 Cl_6 O$? — $C_4 H_2 Cl_8 O$? — $C_4 Cl_{10} O$ (Regnaults *éther perchloruré*); dieser Einwirkung ganz parallel geht die Oxydation des Aethers und Alkohols zu Aldehyd und Essigsäure. Der Chlorwasserstoffäther giebt $C_4 H_{10} Cl_2$ — $C_4 H_8 Cl_4$ — $C_4 H_6 Cl_6$ — $C_4 H_4 Cl_8$ — $C_4 H_2 Cl_{10}$ — $C_4 Cl_{12}$, fast sämmtlich von Regnault dargestellt; der Schwefelwasserstoffäther eben so: $C_4 H_{10} S$ — $C_4 H_8 Cl_2 S$? — $C_4 H_6 Cl_4 S$? — $C_4 H_4 Cl_6 S$?

* Liebig bemerkt im neuesten Hefte der Annalen der Pharmacie mit Recht, dass die Namen der von Malaguti durch Chlor aus den Aetherarten erzeugten Verbindungen geändert werden müssen, da diese Körper keinen Aether mehr enthalten. *Die Red.*

— $C_4 H_2 Cl_8 S$ (von Regnault dargestellt); das Aldehyd $C_4 H_8 O_2$ — $C_4 H_6 Cl_2 O_2$? — $C_4 H_4 Cl_4 O_2$ (Chloral); die Essigsäure geht analog in Chloressigs. (Dumas) über. — In jeder Rücksicht analog verhalten sich die entsprechenden Verbindungen der Holzätherreihe, von denen der Verf. die aus dem Holzäther, Chlormethyl und Schwefelmethyl durch Chlor entstehenden Verbindungen untersucht hat, die Produkte des Holzgeists aber noch nicht bekannt sind. — Wirkt Chlor auf Alkohol $C_4 H_{10} O + H_2 O$, so wird zuerst das Wasser zerlegt und durch den frei werdenden Sauerstoff Aldehyd $C_4 H_8 O_2$ gebildet und weiterhin entsteht nun durch Zersetzung des Aldehyds Chloral und die Zwischenprodukte — also verschiedenartige ölige Gemenge. Ist der Alkohol wasserhaltig, so geht natürlich gleichzeitig die oxydirende Wirkung fort und man erhält auch Essigs. und Essigäther. Die Bildung von Wasser bei Einwirkung des Chlors auf Aether (in Folge der gebildeten Salzsäure) ist auch der Grund, warum dabei allemal etwas Chlor entsteht. — Das Acetal kann nach R. erklärt werden, wenn 2 At. Aether durch Substitution 2 At. H verlieren und O aufnehmen: $C_8 H_{20} O_2 - H_2 + O = C_8 H_{18} O$. Aehnlich liess sich das Methylal Malaguтis aus 3 At. Holzäther herleiten: $C_6 H_{18} O_3 - H_2 + O = C_6 H_{16} O_4$. — Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass man Alkohol in Holzgeist verwandeln könnte; durch Chlor entsteht nämlich aus Alkohol Aldehyd, aus letzterem wieder zuvörderst $C_4 H_6 Cl_2 O_2$; wenn diese nicht isolirte Verbindung von Kali analog zersetzt wird, wie Chloral (welches unter Zuziehung von $H_2 O$ in Chloroform und Ameisens. zerfällt), so wird sie damit an Ameisens. und Chlormethyl $C_2 H_6 Cl_2$ geben, welches bei Behandlung mit Kalilauge weiterhin Holzgeist liefern müsste.

Alle diese Resultate, so wie die Thatsache, dass die aus Chloräthyl durch Chlor erhaltenen Produkte an Kali kein Chlor abgeben (oder gleich den ganzen Chlorgehalt, wie z. B. beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung), scheinen dem Verf. weder für die Aethyl- noch für die Aetherintheorie zu sprechen, sondern dafür, dass man den Aether $C_4 H_{10} O$ als eine einzige, in dieser Gestalt und der Gestalt $C_4 H_{10} S$ basische, in der Gestalt $C_4 H_8 O_2$ indifferente, in der Form $C_4 H_6 O_3$ endlich saure, allemal aber aus $C_4 H_{12}$ abzuleitende Moleculargruppirung ansehen müsse. Unter sehr energischen Einflüssen, z. B. bei Behandlung des Aethers mit conc. Schwefels. oder des Chlorkohlenstoffs $C_4 Cl_{12}$ mit schwefelwasserstoffs. Kali in alkoholischer Lösung wird diese Gruppirung zerstört und geht in die Gruppirung $C_4 H_8$ über. — Für den Holzäther gilt das erste ebenfalls, dagegen scheint es für die ihm entsprechende Gruppe $C_2 H_8$ nicht eine andere $C_2 H_4$, in welche sie durch energische Einwirkungen übergehen könnte, zu geben, denn weder conc. Schwefelsäure giebt mit Holzäther $C_2 H_4$, noch

der Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_8$ mit alkoholischer Schwefelleberlösung die Verbindung $C_2 Cl_4$.

Wir lassen nun die speciellen Resultate der Untersuchungen des Verfassers folgen:

A) Einwirkung des Chlors auf Verbindungen der Aethylreihe.

1) Aether. Durch D'ARCET und MALAGUTI sind zwei Stufen der Einwirkung des Chlors auf den Aether im Chlorätheral des erstern und im Chloräther des letztern bekannt geworden. Gleichzeitig bildet sich allemal Chloral, wie auch R. fand und oben erklärt hat. Erkältet man im Anfange zu stark, so kann die gebildete Salzs. nicht entweichen und man erhält auch die Produkte von Einwirkung des Chlors auf Chlorwasserstoffäther. — Bei Abhaltung directen Sonnenlichts ist MALAGUTIS Chloräther das letzte Produkt, im directen Sonnenlichte geht aber die Substitution weiter, bis zu Erschöpfung alles Wasserstoffs.

R. behandelte 150 Gr. ganz wasser- und alkoholfreien Aether mit trocknem Chlorgase in einem Ballon, der von Wasser auf der gewöhnl. Temper. erhalten wurde. Nach etwa 12 St. fing die Flüss. an, von Chlorüberschuss gelb zu werden. Man nahm nun den Ballon aus dem W. und setzte die Operation im directen Sonnenlichte fort. Nach einiger Zeit zeigten sich an den Wänden und in dem mit dem Ballon verbundenen Recipienten viele Krystalle, welche sich beim Erkalten vermehrten. Das noch Flüssige wurde decantirt, in mit trocknem Chlor gefüllte Flaschen gegossen und ins Sonnenlicht gestellt. Es lieferte dann noch mehr Krystalle. Die Krystalle wurden durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Auflösen in heissem Alkohol gereinigt. Beim Erkalten setzen sie sich in öligen, allmählig krystallinisch erstarrenden Tröpfchen ab. — Die Substanz ist dann FARADAYS Kohlenstoffsesquichlorür sehr ähnlich, riecht aber gleichzeitig nach Chloral. Sie schmilzt bei 69°, kocht noch nicht bei 280°, bleibt beim Erkalten lange flüssig, wird durch Destillation mit Aetzkali zersetzt, wobei eine nicht näher untersuchte ölige Flüssigkeit übergeht, und besteht aus:

C	11,59	11,63	4 =	305,76	11,67
Cl	84,41		10 =	2213,25	84,50
O			1 =	100,00	3,83
				2691,01	100,00

R. nennt diese Verbindung *éther perchloruré*.

2) Chlorwasserstoffäther wird von Chlorgas im Dunkeln nicht verändert, im Lichte, besonders aber im directen Sonnenlichte, entwickelt sich beim Zusammentreffen beider Gase in einem Ballon viel Hitze, es entweicht Salzs. und eine ätherartige Flüss. wird condensirt. Man entwickelt dabei

am besten den Chlorwasserstoffäther durch Erhitzung eines Gemenges von Salzs. und Alkohol in einem grossen Ballon, leitet das Gas erst durch etwas Wasser, dann durch conc. Schwefels., endlich wieder durch Wasser und nun in einen Ballon, durch dessen entgegengesetzte Tubulatur das gewaschene Chlorgas hineinströmt; der Hals des Ballons ist mit einem Ableitungsrohre versehen und dieses führt zunächst in eine leere Flasche, auf diese folgt eine zur Hälfte mit W. gefüllte und stark erkaltete. Der Ballon wird, wenigstens zu Einleitung des Processes, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt und der Chlorwasserstoffäther immer gegen das Chlor in Ueberschuss gehalten, wenn man nur das erste Produkt der Einwirkung haben will. Kleine Mengen des weniger flüchtigen zweiten Produkts condensiren sich in der ersten Vorlagsflasche; das erste Produkt findet sich unter dem Wasser der zweiten in solcher Menge, dass man leicht in 6 — 8 St. 2 — 300 Grm. erhalten kann. Bei gut geleiteter Operation entweicht aus der zweiten Flasche Nichts. Das Destillat in der zweiten Flasche wird mit W. mehrmals gewaschen, erst im Wasserbade und dann noch einmal über Aetzkalk umdestillirt, wobei man die ersten Tropfen, welche meist etwas unveränderten Chlorwasserstoffäther, so wie das letzte Viertheil, welches meist Antheile des zweiten Produkts enthält, wegwirft. — Die gereinigte Flüss. ist farblos, sehr flüssig, riecht der holländ. Flüss. sehr ähnlich, schmeckt süsslich und gewürzhaft, kocht bei 64°. Spec. Gew. 1,174 bei 17°. Das spec. Gew. des Dampfes ist = 3,478, wie das der holländ. Flüss., welcher auch unser Körper isomerisch ist. Er besteht nämlich aus:

C	24,08	24,54	24,79	24,31	4 =	305,74	24,63
H	4,21	4,20	4,13	4,10	8 =	49,92	4,03
Cl				71,12	4 =	885,30	71,34
				99,53		1240,96	100,00

Die oben beschriebene Verbindung ist aber von der holländ. Flüssigkeit (R's chlorwasserstoffs. Chloraldehyden) wesentlich verschieden: *a*) durch den Kochpunkt; *b*) durch das Verhalten zu alkoholischer Kalilösung, von welcher sie nicht verändert wird, selbst bei Destillation* und *c*) durch ihre vollkommene Indifferenz gegen Kalium. R. nennt die Verbindung *éther hydrochlorique monochloruré.*

Das vorige Produkt löst im Schatten viel Chlor auf und färbt sich gelb damit; bringt man diese Auflösung dann ins directe Sonnenlicht, so wird ziemlich schnell aller Wasserstoff verdrängt und man erhält den Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_{12}$. Dazwischen bilden sich aber noch drei andere Produkte,

* Wenigstens entstehen nur ganz kleine Mengen von Chlorkalium und eine braune harzige Substanz; die Flüss. scheint dem Geruche nach etwas Aldehyd zu enthalten.

welche sich bei gehörigem Verfahren und wenn man mit grossen Mengen arbeitet, trennen lassen. Das dabei zu beobachtende sehr delicate Verfahren ist folgendes:

Man bringt 6 — 7 Gran der vorigen Verbindung in ein Becherglas, bedeckt sie mit einer Schicht Wasser und lässt nun einen Strom Chlorgas mittelst einer bis auf den Boden des Glases reichenden Röhre hindurchgehen; das Glas wird übrigens mit einem kalt gehaltenen Recipienten verbunden. Im Anfange stellt man den Apparat in den Schatten. Hat sich die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt, so lässt man das Sonnenlicht einwirken, bei fortwährender Chlorbehandlung. Nach etwa zwei Tagen destillirt man und trennt das Produkt in zwei Hälften; die erste behandelt man nach einiger Zeit mit Chlor, vereinigt sie dann mit der zweiten und destillirt wieder unter Anwendung des Thermometers. Das erste und letzte Viertheil thut man bei Seite, die mittleren Produkte von ziemlich constantem Kochpunkte sammelt man für sich. Die bei Seite gethanen Antheile werden von Neuem der Chlorbehandlung auf gleiche Art unterworfen. Dasjenige, was während des Prozesses sich freiwillig im Recipienten condensirte, wird ebenfalls weiter mit Chlor behandelt, es besteht aus verschiedenen Verbindungen und dient zu Bereitung des letzten Produkts, des Chlorkohlenstoffs. Die ersten Produkte stellen sich ziemlich leicht dar, immer schwieriger die spätern wegen der verminderten Menge der Flüss., welche ein Functioniren der Destillate schwierig macht. Man muss von Zeit zu Zeit analysiren, damit man den gewünschten Grad der Chloreinwirkung nicht überschreite.

Das erste der Produkte (*éther hydrochlorique bichloruré*) ist eine der vorigen Verbindung ähnliche, bei 75° kochende Flüss., welche ein spec. Gew. = 1,372 bei 16° besitzt und von alkoholischer Kalilauge nur bei wiederholter Destillation unter Bildung von etwas Chlorkalium und Essigs. z. Th. zersetzt wird. Das spec. Gew. des Dampfes ist 4,53; die Rechnung giebt, bei Annahme 4facher Condensation, 4,606. Die Elementarzusammensetzung ist nämlich folgende:

C	18,17	18,33	4 =	305,76	18,30
H	2,39	2,25	6 =	37,44	2,24
Cl	79,63		6 =	1327.92	79,46
	100,19			1671,12	100,00

Die nächste Flüss. (*éther hydrochlorique trichloruré*) kocht bei 102° und hat ein spec. Gew. = 1,53 bei 17°. Das spec. Gew. des Dampfes fand man = 5,799; die Rechnung giebt unter gleicher Voraussetzung wie vorhin 5,792. Die Zusammensetzung ist:

C	14,24	4	=	305,76	14,55
H	1,24	4	=	24,96	1,18
Cl		8	=	1770,64	84,27
				2101,36	100,00

Das nächstfolgende Produkt (*éther hydrochlorique quadrichloruré*) konnte nicht vollkommen von dem vorigen gereinigt werden. Die untersuchte Flüss. war von einem spec. Gew. = 1,644 und kochte bei 146°. Das spec. Gew. des Dampfs war = 6,975; die Rechnung giebt 6,972. Diese Flüss. wird von Aetzkalilösung leichter zersetzt; man erhält Chlorkalium und das Destillat setzt bei Verdünnung mit W. ein Oel ab. Sie besteht aus:

C	12,70	12,15	4	=	305,76	12,09
H	0,77	0,64	2	=	12,48	0,50
Cl			10	=	2213,25	87,41
					2531,49	100,00

Das letzte Produkt ist das Kohlenstoffsesquichlorür von FARADAY, welches in dieser Beziehung den Namen *éther hydrochlorique perchloruré* von R. erhält. Seine Bildung aus dem Chlorwasserstoffäther hatte schon LAURENT beobachtet. Es entsteht auch durch Einwirkung des Chlors auf ölbildendes Gas. Man kann es daher gewissermassen als $C_4 Cl_8 + Cl_4$ ansehen und in der That sind 4 At. Chlor viel schwächer gebunden. Mit alkoholischer Kalilösung lässt es sich ohne alle Veränderung destilliren; aber durch Erwärmung mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium — welches auf die bisher erwähnten Produkte gar nicht einwirkt — wird es unter Fällung von Chlorkalium und Entwicklung von Schwefelwasserstoff sehr lebhaft zersetzt. Destillirt man dann und versetzt das Destillat mit W., so fällt ein schweres, farbloses, durch Wiederholung der Operation nicht weiter veränderliches Oel nieder, welches aus 14,71 C und 85,06 Cl besteht, also = $C_4 Cl_8$ ist. Der Destillationsrückstand besteht aus Chlorkalium und einer unlöslichen Masse von Schwefel mit etwas Kohle. Die wässrige Lösung ist braun und lässt bei Sättigung mit Salzs. unter Entfärbung einen braunen, zähen, sehr stinkenden Körper fallen, welcher als zufälliges Nebenprodukt zu betrachten ist. — Durch blosse Zersetzung des Sesquichlorürs $C_4 Cl_{12}$ durch Hitze erhält man die Verbindung $C_4 Cl_8$ nie so rein, als auf die oben angegebene Weise. Die Flüss. $C_4 Cl_8$ hat übrigens bei 20° ein spec. Gew. = 1,619 und kocht bei 122°. — Einfach Schwefelkalium wirkt im Ganzen eben so auf das Kohlenstoffsesquichlorür, aber man darf es nicht im Ueberschuss anwenden oder erwärmen, da sich sonst complicirtere Produkte bilden.

3) Schwefelwasserstoffäther. Der Verf. irrt ganz, wenn er glaubt, der Schwefelwasserstoffäther (das einfach Schwefeläthyl) sei noch gar

nicht bekannt gewesen, aber er hat es allerdings zuerst analysirt und näher untersucht. Man erhält es sehr leicht durch Behandlung von Chlorwasserstoffäther mit einer alkoholischen Lösung von einfach Schwefelkalium, in welcher etwas Kali im Ueberschuss sein kann, während das Gegentheil schaden würde. Man bringt die Schwefelleberlösung in eine tubulirte und mit Vorlage versehene Retorte und lässt durch die Tubulatur das Gas von Chlorwasserstoffäther einströmen. Hat sich die Flüss. bei gewöhnlicher Temper. mit letzterem gesättigt, so erwärmt man durch einige Kohlen. Es setzt sich Chlorkalium ab. Man destillirt unter fortwährender Zuleitung von Chlorwasserstoffäther. Das Destillat scheidet bei Verdünnung mit W. das einfach Schwefeläthyl auf der Oberfläche ab*. Durch Schütteln mit W., Decantiren und Destilliren über etwas Chlorcalcium reinigt man die Verbindung. Der Schwefelwasserstoffäther riecht stark nach Knoblauch, aber nicht so abscheulich, wie Mercaptan; er kocht bei 73° und hat bei 20° ein spec. Gew. = 0,825. Das spec. Gew. des Dampfes ist = 3,1; die Rechnung giebt 3,1386. Die Zusammensetzung ist folgende:

C	53,97	53,7	4 =	305,8	53,71
H	11,11	—	10 =	62,4	10,06
S	—	—	1 =	201,2	35,33
				569,4	100,00

Chlor wirkt äusserst energisch auf den Schwefelwasserstoffäther; letzterer fängt in Chlorgase Feuer. Bringt man 30 Gr. Schwefelwasserstoffäther in eine trockne, mit Chlorgas erfüllte Flasche, so wird das Gas im zerstreuten Lichte schnell absorbirt. Dabei entwickelt sich Salzsäuregas. Wiederholt man diese Operation mehrmals und in immer lebhafterem Lichte, so erhält man zuletzt eine gelbe, ölige, sehr stinkende, bei 160° kochende, aber nicht ohne alle Veränderung destillirende Flüssigkeit, von einem spec. Gew. = 1,673 bei 24°. Im Vacuo über Aetzkalilösung getrocknet besteht diese Flüssigkeit aus:

C	12,86	12,54	4 =	305,76	13,34
H	0,93	0,81	2 =	12,48	0,55
Cl	76,48		8 =	1770,56	77,31
S			1 =	201,16	8,80
				2289,96	100,00

Ein Versuch, Zwischenstufen der Einwirkung des Chlors auf den Schwefelwasserstoffäther zu isoliren, missglückte durch einen Zufall.

---

* Nimmt mau statt Einfachschwefelkalium Schwefelwasserstoffschwefelkalium, so erhält man auf dieselbe Weise reines Mercaptan, ohne Thialöl. Der Verf. fand das spec. Gew. des Mercaptandampfes = 2,188; die Rechnung giebt bei Annahme 4facher Verdichtung 2,145.

B) Produkte der Einwirkung des Chlors auf Verbindungen der Holzätherreihe.

1) Holzäther. Die Einwirkung des Chlors auf Holzäther ist noch nicht untersucht. Sie ist sehr lebhaft und die Untersuchung daher zuweilen sogar gefährlich. Die Produkte sind aber ganz analog den beim Aether erwähnten. Um sie zu gewinnen, verfährt man am besten folgendermassen:

Man entwickelt aus einem Gemenge von 1 Th. Holzgeist und 4 Th. Schwefels. den Holzäther, lässt das Gas erst durch W., dann durch Kalilauge, zuletzt durch eine Chlorcalciumröhre streichen und in einem doppelt tubulirten, sehr weiten, durch seinen Hals und eine hinreichend lange Röhre mit einer Vorlagsflasche (welche auch eine Sicherheitsröhre trägt) verbundenen Ballon mit dem durch W. und Schwefels. gereinigten Chlorgase zusammentreten und zwar im hellen, aber nicht im directen Sonnenlichte. Anfangs verstreicht einige Zeit, ehe die Reaction beginnt, sobald aber einmal die Wände des Ballons zu beschlagen anfangen, tritt auch eine sehr starke Salzsäureentwicklung ein. Man muss die Gase ganz langsam und nur in dem zu gegenseitiger Zersetzung nöthigen Verhältnisse zutreten lassen, namentlich einen, sich etwa zeigenden Chlorüberschuss sogleich durch theilweise Oeffnung einer der Waschflaschen abhelfen. Dennoch entzündet sich zuweilen das Gasgemenge und es setzt sich Kohle ab, in welchem Falle natürlich der Process abgebrochen werden muss. — Die unter dem W. der Vorlagsflasche angesammelte Flüss, wird durch Destill. gereinigt. Sie ist von erstickendem, zu Thränen reizenden Geruche, sehr beweglich, raucht an der Luft, kocht bei 105° und ist ohne Veränderung destillirbar; hat bei 20° ein spec. Gew. = 1,315, wird von W. sehr langsam zersetzt. Das spec. Gew. des Dampfs wurde in 2 Versuchen = 3,77 — 4,047 gefunden; die Rechnung fordert 3,972 bei Annahme doppelter Verdichtung, denn die Zusammensetzung ist:

C	20,88	20,96	2 =	152,88	21,21
H	3,65	3,66	4 =	24,96	3,47
Cl	61,53		2 =	442,66	61,44
O			1 =	100,00	13,88
				720,50	100,00

Der Verf. nennt die Verbindung demgemäss *éther méthylique monochloruré.*

Diese Verbindung wird im Hellen, besonders aber im Sonnenlichte, weiter durch Chlor zersetzt. Dabei erhält man erst eine bei 130° kochende Flüss. von einem spec. Gew. = 1,606 bei 20°, zuletzt aber eine andere, welche ausserordentlich stark riecht, schon bei 100° kocht (daher allemal z. Th. verloren geht) und ein spec. Gew. = 1,594 hat. Merkwürdigerweise ist die flüchtigere Verbindung die chlorreichere, was vielleicht dadurch seine Erklärung findet, dass sie nicht, wie die andern Verbindungen der Reihe,

2fach, sondern 4fach condensirt ist. — Die weniger flüchtige Flüss., *éther méthylique bichloruré*, besteht aus:

C	12,95	13,18	2 =	152,88	13,28
H	1,15	1,10	2 =	12,48	1,09
Cl	76,92		4 =	885,30	76,94
O			1 =	100,00	8,69
				1150,66	100,00

Daraus würde bei zweifacher Verdichtung ein spec. Gew. des Dampfes = 6,3485 folgen; der Versuch gab 6,367. — Die flüchtigere Flüss. (*éther méthylique perchloruré*) hat ein spec. Gew. des Dampfes = 4,670; die Rechnung giebt bei Annahme 4facher Verdichtung 4,36, denn die Verbindung besteht aus:

C	9,55	2 =	152,88	9,66
H	0,15			
Cl	83,62	6 =	1327,98	83,99
O		1 =	100,00	6,35
			1580,86	100,00

Die untersuchte flüchtigere Verbindung schien nicht ganz frei von Antheilen der weniger flüchtigen zu sein. Sie wurde daher noch länger im Sonnenlichte mit trocknem Chlorgase behandelt, über Quecksilber destillirt und analysirt. Man erhielt nun:

C	9,02	9,04	9,08
Cl	84,91	85,30	

Diese Versuche scheinen anzudeuten, dass das Chlor zuletzt sogar noch den Sauerstoff verdrängt und also als Endresultat den Chlorkohlenstoff C_2 Cl_8 erzeugt.

2) Chlorwasserstoff-Holzäther (Chlormethyl). Das Chlormethyl wird von Chlor viel schwerer angegriffen, als das Chloräthyl und nur im Sonnenlichte. Die Produkte sind aber viel flüchtiger, daher man ausser den zwei Vorlagsflaschen noch einen stark erkalteten Kolben vorlegen muss. Uebrigens ist das Verfahren bei Darstellung dieser Produkte ganz wie beim Chloräthyl. Es ist dem Verf. gelungen, alle einzelnen Produkte der Reihe bis zu C_2 Cl_8 zu isoliren. Zuweilen condensiren sich im Ballon Krystalle von C_4 Cl_{12}; jedenfalls in Folge eines Gehaltes des Chlormethyls an Chloräthyl, welcher von einer Verfälschung des käuflichen Holzgeists mit Alkohol abhängen kann.

Das erste, in dem erkalteten Kolben gesammelte Produkt (*é. m. hydrochl. monochloruré*) hat ein spec. Gew. = 1,344 bei 18°, kocht schon bei 30,5° und riecht der holländ. Flüss. ähnlich. Es besteht aus:

C	13,89	13,80	14,44	2 = 152,9	14,38
H		2,43	2,39	4 = 25,0	2,35
Cl		83,43		4 = 885,0	83,27
				1063,1	100,00

Das spec. Gew. des Dampfs würde also, bei 4facher Verdichtung = 2,94 sein. Der Versuch gab 3,012.

In den Vorlagsflaschen hatten sich gleichzeitig das zweite Produkt (*é. m. hydrochl. bichloruré*) condensirt. Man reinigte es durch fractionirte Destillation. Es kocht bei 61°, riecht den frühern Produkten ähnlich und hat ein spec. Gew. = 1,491 bei 17°. Das spec. Gew. des Dampfes ist = 4,23; die Rechnung fordert 4,116; denn die Flüss. besteht aus:

C	10,18	10,13	2 =	152,9	10,24
H	0,93	0,91	2 =	12,5	0,84
Cl			6 =	1327,8	88,92
				1493,2	100,00

Diese Flüss. ist also durchaus nichts anderes, als Chloroform. Die Dämpfe des Chloroforms zersetzen sich in heissen Röhren, entwickeln Chlor und Chlorwasserstoff und geben ein krystallinisches Sublimat von Julins Chlorkohlenstoff.

Das Chloroform wird vom Chlorgas unter Mitwirkung des Sonnenlichts und der Wärme unter Salzsäureentwicklung weiter zersetzt. Man arbeitet am besten in einer Retorte. Das Produkt wird mit Quecksilber geschüttelt und destillirt. Man erhält so eine dem Kohlenstoffsesquichlorür ähnlich riechende, bei 78° kochende Flüss. von einem spec. Gew. = 1,599. Dieselbe besteht aus:

C	7,80	7,86	2	152,88	7,95
Cl			8	1770,56	92,05
				1923,44	100,00

Das spec. Gew. des Dampfes würde also = 5,302 sein müssen und der Versuch gab in der That 5,245.

Mit Schwefelwasserstoffschwefelkalium lässt sich dieser Chlorkohlenstoff ohne Veränderung destilliren. In der Hitze aber giebt er, je nach der Temperatur, kleinere oder grössere Antheile von Chlor ab. Beim Rothglühen erhält man hauptsächlich den Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_4$. In höherer Temp. erscheinen auch die seidenartigen Krystalle des Chlorkohlenstoffs von Julin C Cl. In dunkler Rothglühhitze glaubt der Verf. auch die Bildung eines dem Faraday'schen Sesquichlorür polymerischen Chlorkohlenstoffs $C_2 Cl_6$ bemerkt zu haben.

3) Schwefelwasserstoff-Holzäther (Schwefelmethyl). Diese (schon von Gregory kurz erwähnte) Verbindung erhält man ganz wie das

Einfach-Schwefeläthyl, nur muss man die Vorlage kälter halten. Sie ist sehr beweglich, von äusserst unangenehmem Geruch, einem spec. Gew. = 0,845 bei 21° und kocht bei 41°. Das spec. Gew. des Dampfs wurde = 2,115 gefunden; die Rechnung giebt bei 4facher Verdichtung 2,158. Die Zusammensetzung ist:

C	39,39	2 =	152,88	39,05
H	9,85	6 =	37,44	9,56
S		1 =	201,16	51,39
			391,48	100,00

Chlor wirkt sehr lebhaft auf dieses Einfach-Schwefelmethyl; man muss im Anfange stark abkühlen. Es setzt sich dabei eine gelbe ölige Flüss. zu Boden, deren Menge zunimmt, bis endlich das farblose Schwefelmethyl ganz verschwunden ist. Dieses erste Produkt ist aber so unbeständig, dass es sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Chlor wirkt noch weiter darauf ein. Erschöpft man die Wirkung des Chlors im Sonnenlichte, so erhält man zuletzt eine ohne Veränderung destillirbare, äusserst stinkende Flüss. (deren Geruch kaum ertragen werden kann), welche besteht aus:

C	8,4	2 =	152,88	9,13
H	0,17	—		
Cl	—	6 =	1327,86	78,91
S	—	1 =	201,16	11,96
			1681,90	100,00

(Ann. de Ch. et de Ph. 1839. *Août. p.* 353 — 430*).*

In theoretischer Hinsicht wird es von Interesse sein, hier die Ansicht beizufügen, welche Liebig bei Gelegenheit der verwandten Untersuchungen von Malaguti (Centralbl. 1839. *p.* 575—593) ausspricht. Er kann die Anschauungsweise von Berzelius (Centralbl. 1839. *p.* 892) nicht theilen, sondern meint, die Anwendung der Principien aus der unorganischen Natur könne nur bis auf einen gewissen Punkt gelten. Er hält den sogenannten Chloräther Malaguti's — (also wohl auch das Chlorätheral) — für ein Oxychlorür des Acetyls = $Ac\,O\,Cl_4$ (und $Ac\,O\,Cl_2$); in den Schwefelverbindungen tritt Schwefel ganz oder z. Th. an die Stelle des Chlors, sie sind also Oxychlorosulfür und Oxysulfür des Acetyls. Diese Ansicht ist ganz conform der von Liebig vorgeschlagenen Betrachtungsweise, nach welcher Aether = $Ac\,H_4\,O$ ist und welche wesentlich mit der Ansicht von Malaguti, nach der der Aether ein Aldehydhydrür ist, übereinkommt. *(Ann. der Pharm. XXXII. p.* 70 — 72*).*

Ueber Schwefeläthyl, Schwefelmethyl, unlösliches Chloral und Weinöl von Regnault.

In der vorigen Abhandlung bringt der Verf. auch mehrere Thatsachen zur Sprache, welche sich nicht auf die Einwirkung des Chlors beziehen. Von diesen sind die Analysen und nähern Untersuchungen des einfach Schwefeläthyls und einfach Schwefelmethyls bereits oben am gehörigen Orte mitgetheilt worden (S. 22 und 26). Die beiden andern aber müssen wir hier nachtragen.

Unlösliches Chloral. Bekanntlich verwandelt sich das Chloral, wenn es in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassen wird, allmählig in einen weissen, amorphen, porcellanähnlichen, in W. unlöslichen Körper, dessen bisherige Analysen zu Resultaten führten, welche sich nicht gut erklären liessen. Der Vert. hat sich durch eine wiederholte Untersuchung überzeugt, dass derselbe dem wasserfreien Chloral isomerisch ist. Die untersuchte Substanz rührte von dem reinen wasserfreien Chloral her, welches zu den Versuchen von Dumas gedient hatte und seitdem in der Sammlung der polytechnischen Schule aufbewahrt worden war. Die Analysen gaben folgende Resultate:

C	16,01	16,30	16,40	16,35	4 =	305,74	16,55
H	0,98		0,98	0,97	2 =	12,50	0,70
Cl	70,90				6 =	1327,92	71,93
O					2 =	200,00	10,82
						1846,16	100,00

Bringt man eine Portion dieses unlöslichen Chlorals in eine gekrümmte, an einem Ende geschlossene Glasröhre, zieht dann auch das offene Ende aus und erhitzt den Röhrenschenkel, in welchem sich die Substanz befindet, im Oelbade auf 200 — 250°, so erscheint im andern Schenkel eine Flüss., welche nichts als gewöhnliches wasserfreies Chloral ist.

Süsses Weinöl. Der Verf. spricht hier von jener Flüss., welche sich abscheidet, wenn der im Grossen fabricirte Aether über Kalk destillirt wird. Man beschreibt dieselbe gewöhnlich als ölig, gelb, von einem spec. Gew. = 0,917 und bei 280° kochend. Sie ist aber dann noch unrein. Durch mehrmalige Rectification über Aetzkalk und dann über Kalium kann man sie ganz farblos und dünnflüssig erhalten. Dieses Weinöl zieht sehr schnell Sauerstoff aus der Luft an, verharzt sich und das aufgelöste Harz macht die Flüss. gelb und zähe. Das reine Oel hat ein spec. Gew. = 0,897 bei 17° und kocht bei 285°. — Im unreinen Zustande ist diese, von dem süssen Weinöle Anderer (Aetherol, Aetherin) ganz verschiedene Flüss. von Dumas und Liebig analysirt worden, welche die Formel $C_2 H_3$

geben. R. erhielt mit seiner gereinigten Flüss. dieselben Resultate, wie mit Terpentinöl; aber die Verdichtung ist doppelt so gross.

C	88,50	88.23	88,23	10 =	764,40	88,45
H	11,77	11,69	11,64	16 =	90,84	11,55
	100,27	99,92	99.87		864,24	100,00

Das spec. Gew. des Dampfes wurde = 9,391 — 9,561 gefunden; die Rechnung giebt 9,5285. Dieses Oel kommt also mit Boussingaults Petrolen überein.

Durch Zersetzung des schweren Weinöls mit Kali konnte der Verf., selbst bei grössern Quantitäten, kein süsses Weinöl (Aetherol) abscheiden. Zuweilen löste sich beim Erwärmen das ganze schwere Weinöl in der Kalilauge auf, ohne etwas zurückzulassen. *(Ann. de Ch. et de Phys.* 1839. *Août. p.* 409 — 419*)*.

Wackenroder über Auffindung kleiner Mengen von Gold.

Gelegenheit zu dieser Untersuchung gab eine alchemistische Goldtinctur, welche aus neutralem und basischem Eisenchlorid, basischem schwefels. Eisenoxyd, Kupferchlorid, schwefels. Bleioxyd und Goldchlorid bestand. In der stark gefärbten Auflösung der alchemistischen Tinctur in Salzsäure brachten die für das Gold bekannten Reductionsmittel die Fällungen, wodurch sich dieses Metall auszeichnet, entweder gar nicht hervor, oder doch so zweifelhaft, dass darnach nicht mit Sicherheit geurtheilt werden konnte. Nur das Zinnchlorür mochte einigermassen deutliche Anzeigen liefern, und so auch der Eisenvitriol, indem die erhitzte Flüssigkeit nach mehrern Stunden eine ganz kleine Menge eines rothbraunen Pulvers abgesetzt hatte. Deshalb wurden einige Versuche über die Reaction des Goldes in äusserst kleiner Menge angestellt.

Zur Darstellung ganz reinen und neutralen Goldchlorids wurde reines Blattgold mit W. übergossen und mit Hülfe von Chlorgas aufgelöst. Die vom überschüssigen Chlor befreite Auflösung wurde nun in äusserst verdünntem Zustande angewendet, so aber, dass bei jedem Versuche dieselbe Menge von Gold ins Spiel kam.

1) Zinnchlorür färbte die Auflösung sogleich braun, aber erst nach mehreren Tagen hatten sich einige braunrothe Flocken abgeschieden. Wenn aber die Auflösung zuvor mit der 10- bis 20fachen Menge conc. Salzsäure versetzt worden war, so entstand durch das Zinnchlorür sogleich eine purpurrothe Färbung, während nach Verlauf einiger Tage die Flüss. farblos geworden war und feine schwarze Flocken abgesetzt hatte.

2) Oxalsäure brachte erst nach einigem Stehen der Flüss. eine blaue Färbung und deutliche Trübung desselben hervor.

3) Eisenvitriol gab augenblicklich eine Anzeige des Goldes durch die bekannte grünlich-blaue Färbung der Flüssigkeit und Fällung von braunem Goldpulver. Als die Goldauflösung zuvor mit der 10fachen Menge concentr. Salzs. vermischt worden, so war die Färbung der Flüss. weniger deutlich, obwohl sich später etwas reducirtes Gold absetzte. Hieraus folgt, dass die Reaction des schwefels. Eisenoxyduls durch viel freie Salzsäure modificirt wird. In solchem Falle wird nur das Niederfallen eines braunen Pulvers aus der erhitzten und stehen gebliebenen Flüssigkeit die Gegenwart von Gold anzeigen.

4) Die neutrale Auflösung des Goldchlorids wurde von schwefliger S. in der Kälte nicht verändert. Beim Erwärmen der Flüss. stellte sich aber sogleich eine stark und schön blaue Färbung derselben ein. Beim Kochen verschwand die Farbe und es schieden sich deutlicher feine schwarze Flocken ab. Dass weniger verdünnte Auflösungen des Goldchlorids von der schwefligen Säure grünlich-blau gefärbt werden und dann das Gold als dunkelbraunes Pulver vollständig gefällt werde, hat der Verf. bereits in seiner „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse S. 191“ angeführt. Es muss aber hinzugefügt werden, dass selbst beim Kochen keine Reduction des Goldes erfolgt, wenn die Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Salzsäure (auch wenn dieser durch Ammoniak gesättigt ist) enthält.

Die der Reduction hinderliche Wirkung der freien Chlorwasserstoffsäure kann man füglich der eben so auffallenden Verschiedenheit des Schwefelwasserstoffs in seiner Wirkung auf manche Metallsolutionen vergleichen. Der Grund dieser Erscheinungen ist wohl der, dass die Säuren sich wechselseitig neutralisiren in Bezug auf die Salzbasen, welche durch die Säuren gefällt oder aufgelöst werden. Die wechselseitige Neutralisation oder Ausgleichung der Säuren ist aber vorzüglich von ihrer Masse abhängig, obwohl nicht zu zweifeln ist, dass eine durch Zahlen ausdrückbare Gesetzmässigkeit dabei obwaltet, welche zu bestimmen von grossem Interesse sein würde. Wenn es z. B. bekannt ist, wie viel Salpeters. erfordert wird, um 1 Th. schwefels. Bleioxyd aufzulösen, so wissen wir doch nicht, wie viel Schwefelsäure nöthig ist, das aufgelöste Bleioxydsalz vollständig wieder niederzuschlagen. Und so würde es auch Interesse gewähren, die Quantität von Chlorwasserstoffsäure, welche die Reduction des Goldes durch schweflige Säure verhindert, genauer zu kennen.

Manche Erscheinungen dieser Art sind seltsam genug, um zu weiterer Nachforschung zu reizen. Dahin gehört die Fällbarkeit des Zinns aus Zinnchlorid durch Phosphorsäure, sobald Essigsäure hinzugefügt wird, und die

Fällbarkeit des Eisens aus saurem Eisenchlorid durch phosphors. Natron, obwohl das phosphors. Eisenoxyd in Phosphors. auflöslich ist und freie Phosphorsäure in neutralem Eisenchlorid keinen Niederschlag bewirkt, wenn auch Essigsäure hinzugefügt worden. Und doch ist das phosphors. Eisenoxyd in Essigs. unauflöslich. Eine grosse Anzahl solcher an sich geringfügig erscheinender, für die genaue und zuverlässige Analyse aber keineswegs unbedeutender Umstände in dem Verhalten der Körper gegen die Reagentien hat der Verf. sowohl in der oben erwähnten „Anleitung", als auch in seinen chemischen Tabellen (4. Aufl.) angeführt. Hier mag in Betreff des Goldes nur noch angemerkt werden, dass dieses Metall durch schweflige Säure ebenfalls nicht reducirt wird, wenn der Auflösung zuvor Kaliumeisencyanür beigefügt worden ist. *(J. f. pr. Ch. XVIII. p. 294 — 297).*

Kleinere Mittheilungen.

Ueber gefärbte arsenige Säure. Bekanntlich ist sehr oft vorgeschlagen worden, die käuflichen Gifte der Sicherheit wegen auffallend zu färben. GRIMAUD schlägt vor, 98 Th. arseniger S. mit 1 Th. Eisenvitriol und 1 Th. Cyankalium zu mengen. Dieses Gemenge, welches noch mit Terpentinöl oder Lavendelöl für verschiedene Zwecke versetzt werden kann, hat die Eigenschaft, beim Auflösen in verschiedenen Flüssigkeiten denselben ganz charakteristische, gewiss vom Genusse abschreckende Färbungen zu ertheilen; so färbt es z. B. Fette und Bouillonsuppen bronzegrün, kaltes Fett stahlgraue, kalte Milch azurblau, heisse Milch und Quark blassgrau, Rahm pistaciengrün, Milchkaffee aschgrau, schwarzen Kaffee und Thee stahlgrau, Limonade graublau, Rothwein violett, Weisswein graublau, Eier dragonargrün, reines Wasser tief blau. *(J. de Pharm. 1839. Août. p. 544—546).*

Kampher hat GOEPPERT sehr schön durch Destillation des in Gewächshäusern gezogenen *Laurus Camphora* mit Wasser dargestellt. Das Produkt war ganz rein und weiss, während der käufliche Kampher bekanntlich sehr unrein weiss zu sein pflegt. *(Archiv der Pharmacie. XX. p. 93).*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.

Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Anzeige.

In dem pharmaceutischen Institute zu Jena beginnen bald nach Ostern die Vorlesungen und praktischen Uebungen für das Sommerhalbjahr

1840. Die Einrichtung und die Leistungen dieser seit eilf Jahren wirksam gewesenen Lehranstalt sind in den fünften Bericht (s. Archiv der Pharmacie, Januar 1839) angegeben worden. Nähere Aufschlüsse ertheilt der unterzeichnete Director des Instituts, an welchen auch Anmeldungen zur Theilnahme an dieser Lehranstalt möglichst frühzeitig zu richten sind.

Jena, im Januar 1840.

Dr. H. Wackenroder,
Hofrath und Professor.

Hoffmann & Eberhardt

in

Berlin

Jägerstrasse No. 42, *Ecke der Oberwallstrasse*

empfehlen hierdurch ihr vollständig assortirtes Magazin:

pharmaceutischer, chemischer und physikalischer Geräthschaften und Apparate; meteorologischer, mineralogischer, geognostischer, mathematischer, optischer u. medicinisch-chirurgischer Instrumente.

Sie übernehmen die vollständige Einrichtung und Erneuerung von Apotheken, von Laboratorien und physikalischen Cabinetten für Gymnasien, Real- und Gewerbeschulen und ähnlicher Institute. Ein genaues, 84 Seiten haltendes, Preisverzeichniss über sämmtliche Verkaufsartikel, die sie nur in der grössten Vollkommenheit anfertigen lassen, ist von ihnen unentgeldlich in Empfang zu nehmen. Sie werden darauf bedacht sein, jeden Auftrag, durch die sorgfältigste Ausführung und stets im Interesse der resp. Herren Besteller zu realisiren.

Apotheken-Verkauf.

Eine mit Realprivilegium versehene Apotheke, die einzige in einer angenehmen gewerbreichen Stadt der sächsischen Herzogthümer und reines Medizinal-Geschäft, zu deren Uebernahme eine Anzahlung von 7000 Rthlr. erforderlich ist, soll wegen Kränklichkeit des Besitzers sofort verkauft werden.

Nähere Nachricht hierüber ertheilt

der Apotheker E. Gressler zu Saalfeld in Thüringen.

In einer Provinzial-Hauptstadt Preussens ist eine priv. Apotheke mit einer Anzahlung von 6000 Rthlr. zu verkaufen. Es gehören dazu einige Grundstücke, und werden dem Käufer annehmliche Vortheile zugesichert. Näheres durch den Apotheker A. Schmidt in Breslau.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

18. Januar 1840. № 3.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Mehrere im *Glaucium luteum* vorhandene eigenthümliche Stoffe von Probst. — Kircher über Antimonsulfür-Schwefelnatrium. — Mulder, über die Verbindungen der Gallerte mit Chlor. — Gerinnung des Bluts durch verschiedene Substanzen von Hamburger.

Kl. Mitth. Oelsammler. — Steinige Concremente aus dem Peritonäo eines Menschen. — Bijodüre der Alkaloide. — Wirkung des Jods auf Sublimat und Calomel. — *Gummi Hederae.* — Taraxacin. — Darstellung der *Res. Jalapae.* — Verbindung des Eisenoxyduls mit Eisen. — Käsestoff. — Krystalle in *Tinct. Myrrhae.* — Anwendung des Galvanismus zu Nachweisung von Metallsalzen.

Ueber mehrere im *Glaucium luteum* vorhandene eigenthümliche Stoffe von Probst.

Diese Untersuchung schliesst sich in mehrfacher Beziehung an die frühere des Verf. über Chelidonium an; wir begegnen auch hier wieder dem Chelerythrin; ausserdem einem scharfen Alkaloide, Glaucin; einem bittern Alkaloide, Glaucopicrin, einer braunen, basischen Substanz. Dann der Fumarsäure (Glauciumsäure) und einer andern humusartigen Säure. Endlich einem gelben Farbstoffe der Blüthe und einer blauen Substanz, Glaucotin. Von den oben genannten Stoffen ist jedoch das Glaucin und die Fumars. nur in dem Kraute, das Chelerithrin, Glaucotin und Glaucopicrin nur in der Wurzel getroffen worden. Das Kraut enthält auch nur einen weissen, wässrigen Saft; die Wurzel ist wohl gelb, aber der ausfliessende Saft ebenfalls nicht. Die Ausdehnung der Untersuchung wurde dadurch beschränkt, dass die Pflanze im botanischen Garten erst behufs der Analyse angebaut werden musste. — Als Nebenresultate sind zu bemerken, dass nach den Versuchen des Verf. 1) das Chelerythrin wesentlich mit dem von Dana aus der *Rad. Sanguinariae canad.* dargestellten Sanguinarin (welches ebenfalls noch von einem andern weissen Alkaloide und einem blauen Stoffe begleitet wird) identisch ist; und dass 2) der Blüthenfarbstoff des Glaucium von dem der verwandten *Eschholzia californica* verschieden ist. — Merkwürdig ist, dass die Schärfe des Krautes vom Glaucin, die der Wurzel vom Chelerythrin herrührt. Auch

das Chelidoniumkraut ist schärfer, als es die Menge des Chelerythrins erwarten lässt. — Wir gehen nun zur Betrachtung der einzelnen Stoffe über:

Glaucin. Darstellung: Man zerstösst die von Wurzeln und Blumenblättern befreite einjährige Pflanze unter Zusatz von Essigs., presst den Saft aus, scheidet durch Erwärmung das Chlorophyll ab und fällt dann mit Ammoniak. Der N., bestehend aus Glaucin, phosphors. Erdsalzen, humusartiger Säure und braunem, basischen Stoffe, wird durch Absetzen möglichst von der Flüss. geschieden, auf ein Filter von grobem Fliesspapier gegeben und noch feucht in stark verdünnter Schwefels. gelöst. Dabei bleiben Gyps und die braune humusartige Säure zurück. Die Lösung wird mit einem gleichen Vol. Alkohol und dann mit Ammoniaküberschuss versetzt, wodurch die phosphors. Salze und die braune basische Substanz entfernt werden. Die abfiltrirte Flüss. wird wieder mit Schwefels. sauer gemacht, der Alkohol aber im Wasserbade abgezogen. Der wässrige Rückstand setzt beim Erkalten noch etwas braune harzige Substanz ab. Man filtrirt, sättigt die Lösung mit Glaubersalz (um die Auflöslichkeit des Glaucins zu mindern) und fällt dann das Glaucin vollständig durch Ammoniak. Der Niederschlag wird mit Glaubersalzlösung ausgewaschen. Dennoch fällt Gerbstofflösung noch viel Glaucin aus den Waschwässern. Das frisch gefällte Glaucin (von 50 *U.* frischen Krautes $4\frac{1}{2}$ Scrupel) ballt sich harzartig zusammen und zieht Fäden. Man löst es in Aether, verdunstet die Lösung, erwärmt den Rückstand längere Zeit, worauf er sich pulvern und durch Wiederauflösung in heissem W. u. s. w. in krystallinischen Rinden gewinnen lässt. — Da die Schwefelsäure zersetzend auf das Glaucin zu wirken scheint, so kann es begegnen, dass dieses Verfahren gar kein Resultat liefert. Besser ist daher folgende, später ermittelte, Methode: Man entfernt zuerst auf die unten anzugebende Art durch Bleisalze die Fumarsäure; entfernt den Bleiüberschuss aus den Flüssigkeiten, neutralisirt dieselben, fällt sie durch Eichenrindendecoct, lässt den Niederschlag absetzen, wäscht und presst ihn aus und behandelt ihn noch feucht bei gelinder Wärme mit Kalkhydrat und Alkohol. Die erhaltene alkoholische Lösung wird durch Kohlens. von Kalk befreit, verdunstet, der Rückstand durch wenig W. von braunfärbender Substanz befreit und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Thierkohle nimmt das Glaucin auf, kann daher nicht in Anwendung kommen; dagegen können die unreinen Parthien durch Fällen mit Bleizuckerlösung in Ueberschuss, Behandlung des Filtrats mit Schwefelwasserstoff, Ausziehen des Schwefelbleis mit heissem W. und Fällen der Flüss. mit Ammoniak gereinigt werden.

Eigenschaften. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich das Glaucin bei freiwilligem Verdunsten in weissen Rinden ab, die aus kleinen, perlmutterglänzenden, schuppigen Kryställchen gebildet sind. Aus der ätherischen

Lösung erhält man es als eine terpentinartig klebrige Masse, die erst fast ölartig flüssig ist, bei längerem Stehen, so wie nach dem Erwärmen mit wenig Wasser aber, eine harzartige weisse Masse wird, die sich wie Pech in lange seidenglänzende Fäden ziehen lässt und die nach einiger Zeit brüchig wird; ebenso erhält man es durch Niederschlagen der Salzlösung mit Ammoniak, wobei es zuerst als weisser käsiger Niederschlag fällt, der sich alsbald zusammenballt, sich erst in Fäden ziehen lässt, nach längerer Zeit dunkler und brüchig wird und in Masse dem Jalappenharz täuschend ähnlich ist. Schon unter dem Siedpunkt des Wassers schmilzt es wie Oel und wird in höherer Temperatur, ohne vorher zu sublimiren, zerstört. Es hat einen bittern, sehr scharfen Geschmack. In Wasser, besonders heissem, ist es ziemlich leicht löslich, sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Geröthetes Lackmuspapier wird durch die wässrige Lösung in Blau restituirt. An der Luft, und besonders im Sonnenlicht, überzieht es sich mit einem rothen Hauche. Mit Säuren bildet es neutrale, brennend scharfe, weisse Salze, die von Gallustinctur gefällt werden.

Salzs. Glaucin wird erhalten durch Auflösen von Glaucin in Salzs.; die conc. Auflösung erstarrt beim Erkalten butterartig, unter der Lupe lauter feine Nädelchen zeigend. Noch nicht reines Glaucin färbt sich dabei schmuzig blauroth. In diesem Fall presst man die butterartige Masse zwischen feiner Leinwand. Das Rothfärbende ist noch gelöst, geht durch die Leinwand und es bleibt eine verfilzte, seidenglänzende, nadelige Masse, die durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Krystallisiren weiter gereinigt wird. Dieses ist noch eine der besten Methoden, unreines Glaucin zu reinigen, obwohl sie ebenfalls mit bedeutendem Verluste verbunden ist. Selbst ganz weisse Krystalle nehmen mit der Zeit am Lichte eine röthliche Farbe an. In Aether ist die salzs. Verbindung unlöslich, leicht löslich in W. und Alkohol.

Durch Zusatz von sehr verd. Schwefelsäure zu Glaucin erhält man eine schmutzigrothe Lösung, die beim freiwilligen Verdunsten viele Krystalle giebt, die stark glänzende rhombische Flächen zeigen; man spült die überschüssige Schwefels. mit Aether ab, spült dann mit möglichst wenig absol. Alkohol, in dem die rothe Substanz etwas leichter löslich ist, aus und erhält so mit Mühe durch Lösen des Rückstandes in Alkohol und freiwilliges Verdunsten reines schwefels. Glaucin. Dieses löst sich leicht in W., Alkohol und absolutem Alkohol, nicht in Aether. Aus der wässrigen Lösung erhält man es durch freiwillige Verdunstung in weissen Nadelgruppen. Es besitzt, wie die Glaucinsalze überhaupt, brennend scharfen Geschmack. Von Thierkohle wird die rothe Substanz, wie das Glaucin, mit niedergenommen, durch Alkohol werden beide wieder schwierig daraus ausgezogen. Hat sich viel dieser rothen Substanz gebildet, so schlägt man am besten mit Ammoniak

nieder und zieht den Niederschlag mit Aether aus, der die rothe Substanz ungelöst lässt. Lässt man überschüssige Schwefels. auf das reinste Glaucin wirken, und erhitzt, bis die Säure anfängt zu dampfen, so bemerkt man keine Entwickelung von schwefliger Säure oder Verkohlung, es wird aber das Glaucin von den Wandungen der Gefässe aus und schneller beim Umschütteln unter Luftzutritt prachtvoll indigviolett; hat man lange genug erhitzt, so ist sämmtliches Glaucin umgewandelt, ohne dass andere Zersetzungsprodukte bemerkt werden. Schliesst man die concentrirte blaue Flüssigkeit in eine zugeblasene Glasröhre, so behält sie die Farbe ohne weitere Zersetzung bei, verdünnt man mit W., so löst sich alles zur dunkel pfirsichrothen Flüssigkeit, setzt man dieser Lösung Ammoniak zu, so erhält man einen indigblauen Niederschlag. Aus der überstehenden Flüssigkeit wird durch Eindampfen das noch gelöst Gebliebene vollends niedergeschlagen. Diese blaue Substanz löst sich wieder in Säuren mit rother Farbe und wird unverändert durch Alkalien wieder blau niedergeschlagen. Sie löst sich mit blauer Farbe in Alkohol, ist unlöslich in Aether und Wasser.

Conc. Salzsäure wirkt in der Hitze ähnlich, doch weit schwächer und man bemerkt grüne Stellen. Salpeters. wirkt schnell, und wie es scheint, stärker zersetzend auf Glas ein. Phosphorsäure lässt sich mit Glaucin leichter ohne Zersetzung verbinden, die Verbindung ist ziemlich leicht krystallisirbar.

Fumarsäure (Glauciumsäure) wird aus dem durch Ammoniak gefällten und mit Salpeters. angesäuerten Krautsafte mittelst salpeters. Blei abgeschieden und auf bekannte Art gereinigt. Fällt man mit bas. essigs. Blei, so fällt neben der Fumars. auch Gummi und die braune, humusartige Säure nieder. Die Eigenschaften der Fumars. sind bekannt. Der Verf. fand, dass sich 1 Th. in 216 W. von 17° C. und in 21 Th. Alkohol von 76° Richt. und gleicher Temp. auflöse.

Braune humusartige Säure und braune basische Substanz. Beide sind dieselben, welche der Verf. schon bei seiner Analyse des Chelidonium gefunden hat (cf. Centralbl. 1839. p. 210). Der Verf. will sie bis jetzt bei allen seinen Pflanzenanalysen angetroffen haben. Er fragt, ob sie nicht vielleicht unverdaute Pflanzenspeise seien? Ueber die Eigenschaften beider ist etwa folgendes nachzutragen: Die braune Säure wird aus dem von verd. Schwefels. ungelösten Theile des Ammoniakniederschlags durch Ammoniak ausgezogen und durch Säuren wieder käsig gefällt — wobei ein durch Ammoniak und Alaun fällbarer Farbstoff in der Flüss. zurückbleibt. Man erhält die braune Säure auch, wenn man den aus dem Krautsafte erhaltenen Ammoniakniederschlag mit Schwefels. übersättigt — kohlens. Kali zusetzt und dann mit Alkohol auszieht. Durch Verdunstung der Lösung erhält man ihn in schuppigen, braunen, in reinem W. unlöslichen Rinden. Er

sättigt Ammoniak vollkommen. Die Verbindungen mit Alkalien sind braun, in W. löslich. — Die braune basische Substanz erhält man durch Digestion des oben erwähnten, bei der Glaucindarstellung durch Alkohol und Ammoniak erhaltenen Niederschlages mit schwefelsäurehaltigem Alkohol und Fällen des Auszugs mit Ammoniak; sie ist kaum löslich in W., gar nicht in Alkohol und Aether, aber leicht in Säuren.

Chelerythrin. Dieser unsern Lesern schon bekannte Körper wurde in dem vorliegenden Falle aus der getrockneten und gepulverten Wurzel auf die Art dargestellt, dass man dieselbe mit sehr verdünnter Essigs. in der Real'schen Presse auszog, die Auszüge mit Ammoniak im Ueberschusse fällte, den ausgewaschenen N. schnell trocknete, mit Aether auszog, den Auszug verdunstete, den Rückstand in Salzsäure löste, die Lösung wieder abdampfte, den Rückstand mit Aether auswusch, das so gereinigte salzs. Chelerythrin in wenig W. löste, durch conc. Salzs. niederschlug, den N. mit Wasser auswusch, in dem er sich, nach Entfernung der freien S., auflöste. Aus dem beim Abdampfen der Lösung krystallirenden reinen salzs. Chelerythrin schied man das Ch. durch Ammoniak ab und reinigte es durch Krystallisation aus Aether.

Bei frühern Darstellungen wusch man den Ammoniakniederschlag aus, erschöpfte ihn mit schwefels. W., fällte die Lösung durch Ammoniak im Ueberschusse (um die humusartige S. wieder zu lösen), zog den N. mit Alkohol aus und verdunstete den Auszug. Das Extract löste sich in Aether, bis auf eine bittere, mit gelber Farbe in Schwefels. lösliche Substanz. Die äther. Lösung wurde verdunstet, der Rückstand in verd. Schwefels. gelöst, wobei eine weissliche, in absol. Alkohol lösliche (wie es schien, der Krystallisation fähige) durch Salzs. mit gelberer Farbe als salzs. Chelerythrin fällbare und dann noch mit Ammoniak einen bittern, in Alkohol und heissem W. löslichen und in feinen goldgelben Nadeln krystallisirenden N. gebende Substanz zurückblieb. — Die schwefels. Lösung, mit conc. Salzs. vermischt, wurde schmutzig braunroth, schied reines salzs. Chelerythrin ab, die überstehende Flüss. gab aber mit Ammoniak einen rothbraunen N. Dieser ist das

Glaucotin. Er löst sich in Alkohol mit blaurother, in Säuren — die er neutralisirt — mit spinatgrüner Farbe auf und schmeckt bitter. Auch die salzsaure grüne Verbindung schmeckt bitter; sie ist in Aether unlöslich. Durch die grüne Farbe unterscheidet sich das Glaucotin — jedenfalls auch Zersetzungsprodukt — von der unter ähnlichen Umständen aus dem Glaucin entstehenden blauen Substanz. — Einen ähnlichen Stoff liefert auch das Sanguinarin. — Das Chelerythrin giebt übrigens durch Einwirkung von Schwefelsäure einen braunen, unlöslichen, nach Behandlung mit Ammoniak dunkelblau werdenden Körper.

Glaucopicrin. Dieses weisse Alkaloid wird erhalten, wenn man die mit Ammoniak gefällten Wurzelauszüge wieder mit Essigs. neutralisirt, und dann mit Eichenrindendecoct u. s. w. behandelt, wie oben beim Glaucin. Die von Kalk befreite alkoholische Lösung wird vom Weingeist befreit, verdunstet, der Rückstand mit Aether behandelt, die äth. Lösung verdunstet und der Rückstand wieder mit wenig Aether behandelt. Dabei bleibt reines Glaucopicrin ungelöst, welches aus Wasser umkrystallisirt wird. Der Aether hat unreines Gl. gelöst, welches man durch Behandlung mit Bleiessig u. s. w. wie oben beim Glaucin, reinigt; nur muss man zum Ausziehen essigs. Wasser nehmen und vor dem Fällen durch Ammoniak die Flüss. mit Glaubersalz sättigen.

Das reine Glaucopicrin krystallisirt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in blendend weissen körnigen Krystallen, verändert sich an der Luft nicht, löst sich in Wasser, leichter in heissem. Die conc. wässrige Lösung bildet beim Erkalten auf der Oberfläche eine gummige Haut, welche bald krystallinisch niederfällt. In Alkohol löst es sich, schwerer in Aether. Durch Thierkohle wird es aus seinen wässrigen Lösungen niedergerissen. Es hat einen bittern Geschmack, stumpft die Säuren vollkommen ab; die Salze sind weiss und haben ausserordentlich bittern, stark ekelerregenden Geschmack.

Salzs. Glaucopicrin. Man löst das Glaucopicrin in Salzsäure, zieht die unreine Verbindung mit Aether aus, der etwas braune Substanz aufnimmt und die salzs. Verbindung zurücklässt. Diese wird in W. gelöst, durch freiwillige Verdunstung erhält man sie in durchsichtigen glasglänzenden, luftbeständigen Krystallen, theils rhombischen Tafeln, an den Kanten doppelt zugeschärft, theils büschelförmig vereinigten Prismen, die mit den breiteren Prismenflächen aufeinander liegen. Schwefels. Glaucopicrin wird erhalten, wenn man zu der wässrigen Lösung des Glaucopicrins bis zur Sättigung sehr verdünnte Schwefels. giebt und freiwillig verdunsten lässt. Ebenso erhält man das phosphorsaure. Das Verhalten des Glaucopicrins zu Schwefels. charakterisirt dasselbe sehr. Setzt man zu Glaucopicrin oder einem seiner Salze überschüssige Schwefels. und erhitzt bis die Schwefelsäure anfängt zu dampfen, so färbt sich das Glaucopicrin, ohne dass schweflige S. entweicht, schön dunkelgrasgrün und wandelt sich bei hinlänglich fortgesetztem Versuche in zähe, zwischen den Zähnen wie Caoutchouc sich verhaltende grüne Häute, die weder in Wasser und Säuren, noch in Ammoniak löslich sind. Dieser Zersetzung unterliegt das Glaucopicrin bei überschüssiger Schwefels. schon auf dem Wasserbade.

Einmal erhielt der Verf. bei Verdunstung einer Auflösung von scheinbar reinem Gl. in wässriger Salzsäure Gruppen von büschelf. Nadeln, welche scharf schmeckten, an der Luft bald verwitterten, in Wasser leichter löslich,

waren, als salzs. Glaucopicrin. Die Tafeln des letztern hatten sich in geringer Menge zwischen den Nadeln abgesetzt.

Gelber Farbstoff. Man erhält diesen durch Behandlung der mit Alkohol, Essigs. und Kalilauge successiv erschöpften trocknen Blumenblätter mit Aether. Das äth. Extract giebt an Alkohol noch etwas grüne Substanz und an Kalilauge Spuren von Fett ab. Man löst es dann in saurem W., verdunstet die Lösung und erschöpft den Rückstand mit Aether. Beim Verdunsten des Aethers wird der Farbstoff als gelbe, schmierige, leichtflüssige, ohne Zersetzung nicht sublimirbare Substanz erhalten, welche sich in Alkohol nicht auflöst, mit Kali aber eine in Alkohol lösliche gelbe Verbindung zu geben scheint. Am Lichte bleicht der mit Kali behandelte Farbstoff und die gelbe Farbe lässt sich wieder hervorrufen. *(Ann. der Pharm. XXXI. p. 241 — 258).*

Kircher über Antimonsulfür-Schwefelnatrium.

Die Veranlassung zu dieser Arbeit gab die im vorigen Jahrgange mitgetheilte Abhandlung von Kohl, deren Resultate einige Zweifel übrig liessen.

Der Verf. löste 200,65 Th. krystallisirtes, erstes Schwefelnatrium (durch Behandlung von Aetznatron mit trocknem Schwefelwasserstoff und Krystallisiren aus heissem W. bei Luftausschluss dargestellt) in luftfreiem W. auf erwärmte die Lösung mit gepulvertem metall. Antimon und kochte dann mit 100 Th. auf nassem Wege dargestellten Schwefelantimons bei Luftausschluss, bis Alles gelöst war. Es schied sich, besonders beim Abkühlen, Antimon und etwas Eisen ab. Die erkaltete Flüss. lieferte unter einer Decke von Weingeist gelbe, in Aether und absol. Alkohol gar nicht, in wässr. Weingeist besser, in W. gut lösliche Tetraeder, welche an der Luft mit einem rothen Pulver beschlugen und sich in Salzs. unter Abscheidung von etwas Schwefel zu schwach opalescirender Flüss. auflösten. Die wässrige Lösung wurde von verd. Säuren und Kohlens., so wie von doppelt kohlens. Kali und kohlens. Ammoniak orangeroth, von einfach kohlens. Kali nach einiger Zeit kermesfarbig gefällt; beim Kochen löste sie noch viel Schwefelantimon auf, welches aber beim Erkalten wieder ausfiel. — Die Verbindung ist also ganz die von Kohl untersuchte, enthält auch eben so viel Wasser; aber übrigens gab die Analyse sehr abweichende Resultate, denn das Salz bestand aus:

Na S	23,435	22,760	3 =	1476,21	23,267
$Sb_2 S_5$	41,427	41,567	1 =	2618,75	41,277
Aq	34,623	35,734	20 =	2249,58	35,456
	99,485	100,061		6344,54	100,000

Man bestimmte dabei das Natron als schwefelsaures; das Schwefelantimon durch Rechnung aus dem, durch Reduction des mit Schwefels. erhaltenen N. mittelst Wasserstoff erhaltenen Antimon, das W. durch Erhitzung mit frisch geglühtem Bleioxyd.

Nach dem Verhalten der Verbindung zu einfach kohlens. Kali existirt also wohl, wie auch Rose in seiner neuesten Abhandlung über den Kermes angiebt, eine Verbindung von einfach Schwefelnatrium mit erstem Schwefelantimon; sie lässt sich aber nach Kohl's Verfahren nie frei von höherer Schwefelungsstufe erhalten, daher auch nicht zu Darstellung des Kermes benutzen. *(Ann. der Pharm. XXXI. p.* 341 — 344*)*.

Mulder über die Verbindungen der Gallerte mit Chlor.

Leitet man Chlorgas durch eine Auflösung von Hausenblase in lauem dest. W., so bemerkt man in den ersten Minuten des Durchgangs des Gases keine Veränderung. Nach 2 — 3 Minuten sieht man, dass jede Gasblase sich mit einer weissen Substanz umgiebt, welche auf die Oberfläche steigt und sich daselbst als weisser, elastischer und sehr cohärenter Schaum ansammelt. Die Schaumlage verdickt sich mehr und mehr, die klare Flüss. trübt sich durch eine geringe Menge einer weissen flockigen Materie und auf dem Boden des Gefässes häuft sich eine gallertartige, halbdurchsichtige Materie an.

Der von der Oberfläche abgenommene Schaum stösst einen starken Geruch nach chloriger Säure aus. Er lässt sich bei 100° nicht trocknen ohne zu schmelzen und sich braun zu färben, wobei er immer den Geruch nach chloriger Säure entwickelt. Bei 30 — 40° kann er ohne Färbung getrocknet werden, während die Wassertheilchen, welche damit noch verbunden bleiben, bei 100° ausgetrieben werden können, nachdem das Trocknen in einer niederen Temperatur mehrere Stunden gedauert hat. Bei 100° gut getrocknet ist die Verbindung geruchlos und hält die Säure in bestimmtem Verhältniss zurück. Sie ist viertel chlorigsaure Gallerte (*chlorite tetra-gélatinique*), während der feuchte Schaum die einfachsaure Verbindung ist.

Die milchige Flüssigkeit setzt in der Ruhe eine weisse, den Gefässwänden anhängende Materie ab; die Flüssigkeit selbst wird durchsichtig und farblos. Die weisse Materie ist von derselben Beschaffenheit, wie der erwähnte Schaum. Die sehr saure Flüssigkeit giebt nach dem Uebersättigen mit Ammoniak und Verdampfen Salmiak und ein Gemenge von zwei organischen Materien.

Die auf dem Boden sich ansammelnde gallertartige Materie ist halb-

durchsichtig, sehr klebrig. Sie riecht sehr stark nach chloriger Säure und lässt sich bei 100° nicht ohne Veränderung trocknen. In einem trocknen Luftstrom von 40° zieht sie sich zusammen und wird zu einer Flüssigkeit von gummiartigem Ansehen, welche mehr und mehr zunimmt, bis die feste Materie verschwunden ist. Sie wird dann gelb und zäher und erhärtet nach langer Zeit. Bei 100° färbt sie sich nach wenigen Augenblicken und bildet eine dicke Flüssigkeit, welche stark nach chloriger Säure riecht.

Der gallertartige Körper besteht aus 2 At. chloriger Säure und 3 At. Gallerte. Bei weiterer Behandlung mit Chlorgas entsteht eine neue Quantität von Schaum, einfach chlorigsaure Gallerte, in welche Verbindung fast das Ganze verwandelt wird.

Die oben als viertel chlorigs. Gallerte bezeichnete Verbindung ist bei 100° getrocknet weiss, leicht pulverisirbar, in W. und Alkohol löslich, lässt beim Verbrennen keine Kalksalze zurück, löst sich in Ammoniak auf. Sie besteht aus:

C	46,66	46,25	52	46,52
H	5,90	5,81	80	5,84
N	15,59		16	15,54
O	23,37		20	23,41
$Cl_2 O_3$	8,48	8,47	1	8,69

$= 4\ C_{13} H_{20} N_4 O_5 + Cl_2 O_3$.

Die chlorige S. wurde natürlich als Chlor bestimmt. Dass letzteres als chlorige S. vorhanden sei (also die Gallerte nicht durch Chlor zersetzt, wohl aber mit der durch Wasserzersetzung gebildeten chlorigen S. und Salzs. verbunden werde), geht aus folgenden Versuchen hervor: Man löste den auf der Oberfläche einer Gallertauflösung mittelst Chlor gebildeten Schaum in Ammoniak auf. Es entwickelte sich viel Stickgas. Die Auflösung wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt; es löste sich nur Salmiak, während eine weisse Materie zurückblieb, die beim Auflösen im Wasser zwar ein wenig consistentes Gelée gab, wie diess jede langsam verdampfte Gallerte thut, welche aber übrigens alle Eigenschaften der Gallerte besass. Nach der Verbrennung blieben keine Kalksalze zurück. Bei 120° getrocknet gab die Substanz 49,72 C und 6,33 H. Es war also Gallerte. Die klare Flüssigkeit, aus der sich Flocken von einfach chlorigs. Gallerte abgesetzt hatten, enthielt viel Salzsäure. Mit Ammoniak übersättigt und verdampft blieb eine grosse Quantität Salmiak zurück, der mit Alkohol ausgezogen wurde. Der mit dem Rückstande gekochte Alkohol nahm gleichzeitig eine kleine Quantität einer roth gefärbten extractiven Materie, aber in so geringer Menge auf, dass sie nicht für wesentlich betrachtet werden kann. Das in Alkohol Ungelöste war weiss und besass alle

Eigenschaften der Gallerte. Es enthielt alle, im natürlichen Zustande mit der Hausenblase verbundene Salze. Bei 130° getrocknet gab die Substanz, wie Gallerte, 4944 C und 6,51 H.

Es war nun noch die Zusammensetzung des Schaums und der gallertartigen Verbindung im frischen Zustande, wo sie viel mehr chlorige S. enthalte, zu ermitteln. Man löste sie daher, wie die vorige, in Ammoniak vorsichtig auf (wobei sich unter Stickstoffentwicklung und Wasserbildung Salmiak bildet) und fällte das Chlor durch Zusatz von salpeters. Silber und Kochen mit Salpetersäure. Andererseits verdampfte man die Lösung, zog den Rückstand mit Alkohol aus und wog die Gallerte. Der Schaum bestand demnach aus 66,8 Galterte und 33,2 $Cl_2 O_3$, die gallertartige Verbindung aber aus 80,3 Gallerte und 19,7 $Cl_2 O_3$. Ersterer ist daher *Chlorite monogélatinique*, letztere *chlorite sesquigélatinique*.

Uebrigens bestätigen diese Versuche wieder die schon früher vom Verf. angegebene Zusammensetzung der Gallerte. *(Ann. der Pharm. XXXI. p. 332 — 337).*

Ueber die Gerinnung des Blutes durch verschiedene Substanzen von Dr. Hamburger.

Die folgenden Versuche sind sorgfältige Wiederholungen der von Magendie etwas oberflächlich angestellten Experimente. Die Versuche wurden alle in folgender Weise angestellt: In kleine Cylindergläschen, auf welchen nach einem beliebig angenommenen Einheitsmaasse mehrere gleiche Raumtheile genau verzeichnet waren, wurden verschiedene Quantitäten bald concentrirter, bald verdünnter Auflösungen der chemischen Stoffe gebracht und zu diesen eine ebenfalls bestimmte Menge frisch aus der Ader von Menschen oder Thieren (Ochsen, Kalb, Schaafen, Kaninchen, Schweinen) fliessenden Bluts hinzugelassen. Das Blut, das in dem Augenblicke der Eröffnung des Blutgefässes direct in die Gläschen floss, konnte den Veränderungen, die es sonst durch die längere Berührung mit der atmosphärischen Luft erleidet, rasch und ungehindert entgehen und hatte deshalb ohne Zweifel noch alle Eigenschaften, die es innerhalb der Gefässe besitzt. Das auf diese Weise sehr schnell aufgefangene Blut wurde mit der Auflösung der chemischen Stoffe durch öfteres, jedoch vorsichtiges, Umdrehen der Gläschen auf's Innigste vermischt. Zu gleicher Zeit wurde in einem andern Gläschen, worin sich jedoch keine Auflösung irgend einer chemischen Substanz befand, frisches Blut aufgefangen, um die Zeitunterschiede zwischen der natürlichen, d. h., selbstständigen, nur vermöge der eigenthümlichen Natur des Faserstoffs erfol-

genden, Gerinnung des unvermischten Bluts und der künstlichen, d. h. der durch die Einwirkung chemischer Stoffe auf das aus den Gefässen fliessende Blut hervorgebrachten Coagulation wahrnehmen zu können.

I. Säuren. — *A.* Mineralsäuren. *a*) concentrirte. Sie zeigten auf frisches Blut dieselbe chemische Wirkung, die sie auf Eiweiss oder Faserstoff ausüben. Das Blut wurde sogleich fest und schwarz, wie zur Kohle gebrannt. *b*) verdünnte. Sehr interessante Resultate gewähren die Versuche mit den verdünnten Säuren. Wurden nämlich 10 bis 12 Tropfen von Schwefel-, Salz-, Salpeter- oder Phosphorsäure mit einer verhältnissmässig grossen Quantität Wasser verdünnt und frisch aus der Ader gelassenem Blute beigemischt, so erfolgte keine Coagulation, sondern es entstand eine braunschwarze, schmierige, bald ölartige, bald syrup- oder theeähnliche Flüssigkeit, die auch nach vielen Tagen noch dieselben Eigenschaften zeigte. Bei stärkerer oder schwächerer Concentration zeigten auch arsenige Säure und Alaun, die ihrer chemischen Natur nach mit den Säuren nahe genug verwandt sind, dieselben Erscheinungen der Coagulation oder der Verflüssigung. *B.* Pflanzensäuren. Sie verhielten sich im Allgemeinen wie die diluirten Mineralsäuren und bewirkten nur in Folge grösserer oder geringerer Concentration (sie wurden sogar trocken gepulvert und nur mit wenigen Tropfen Wasser befeuchtet angewendet) eine geringere oder bedeutendere syrups- oder ölartige Verflüssigung des Bluts. Die durch ihren Ueberschuss an freier Säure den vegetabilischen Säuren gleich wirksamen sauren Pflanzensalze, wie *Cremor tartari* und Kleesalz, brachten dieselben Veränderungen hervor.

Um zu ermitteln, welchen Bestandtheilen des Blutes, ob dem Faserstoff oder dem Cruor, die Veränderungen zuzuschreiben seien, welche die Anwendung jener Substanzen in der Consistenz und Farbe des Bluts hervorbrachte, befreite der Verf. Schaafblut durch sorgfältiges Schlagen von seinem Faserstoffe, so dass es seine Fähigkeit, freiwillig zu gerinnen, dadurch verlor. Wenn diese nur Cruor enthaltende Flüssigkeit mit einer auf die oben angegebene Weise verdünnten Mineral- oder Pflanzensäure, oder selbst concentr. Lösung einer Pflanzensäure innig gemischt wurde, so entstand im Augenblicke der Berührung beider Stoffe nicht allein die charakteristische braunschwarze Farbe, sondern auch jene klebrige, schmierige, bald öl-, bald syrupähnliche Masse.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Faserstoff unter diesen Verhältnissen gar keine oder eine unwesentliche Veränderung erleidet, dass dagegen der Cruor des Bluts durch die chemischen Stoffe auf eine eigenthümliche Weise alienirt werde.

II. Alkalien und alkalische Salze. — *A.* Alkalien. *Ammonium*, *Kali* und *Natron causticum* verhinderten die Gerinnung des Bluts, erzeugten jedoch keine hellrothe, sondern eine braunschwarze Farbe. *B.* Alkalische Salze. Die kohlens. und essigs. Salze verhinderten in jedem Concentrationsverhältnisse die Gerinnung des Bluts und machten es hellroth. Dagegen zeigten die schwefels. Salze, je nach der stärkern oder schwächern Concentration ihrer Lösung, eine doppelte Eigenschaft. Es bewirkte nämlich eine stark conc. Lösung derselben hellrothe Färbung und Verhinderung der Gerinnung. Wurde dagegen die Auflösung durch Zusatz von vielem Wasser möglichst verdünnt, so trat die künstliche Gerinnung des damit vermischten frischen Blutes sehr rasch und viel früher ein, als die freiwillige Coagulation des unvermischten Bluts. Auch besass das mit der verdünnten Lösung behandelte Blut nicht die sonst durch die alkalischen Salze hervorgerufene hellrothe, sondern eine dunklere, mehr braunschwarze Farbe. Schwefels. Kalkerde bewirkte sogleich ein braunrothes Coagulum. Die hydrothions. Salze verhinderten zwar die Gerinnung des frischen Bluts, erzeugten aber eine braunschwarze, ölige, jedoch von der schmierigen, syrupsartigen Masse, welche die verdünnten Mineralsäuren hervorbrachten, durchaus verschiedene Flüssigkeit. Magendie schreibt ihnen, irriger Weise, eine Gerinnung befördernde Eigenschaft zu. Die salzs. Salze, mochten sie in concentrirten oder verdünnten Lösungen angewandt werden, machten das Blut flüssig und hellroth. Eine conc. Auflösung von *Kali chloricum* bewirkte rasch ein schwarzes Coagulum. Wurde eine gleiche Quantität der conc. Lösung von *Natron phosphoricum* und frischen Bluts miteinander vermischt, so entstand eine hellrothe Flüssigkeit. War dagegen die Menge einer verd. Auflösung geringer, als die des frischen Bluts, so zeigte sich ein hellrothes Coagulum, welches auch Magendie beobachtet hat. *Kali nitricum* erzeugte unter jedem Concentrationsverhältnisse seiner Lösung eine hellrothe Flüssigkeit. Weinsteins. und bors. Salze, je nachdem sie in verd. oder conc. Auflösung mit dem Blute vermischt werden, bewirken, gleich den schwefels. Salzen, im ersten Falle schleunige Gerinnung und braunschwarze Färbung des Bluts, im letztern Falle eine hellrothe Auflösung desselben. *Kali hydriodicum* befördert keineswegs, wie Magendie behauptet, die Gerinnung des Bluts, sondern erzeugt eine hellrothe Flüssigkeit. Wie bei den mineralischen und vegetabilischen Säuren wurde auch hier durch Schlagen von seinem Faserstoffe befreites, also zur freiwilligen Gerinnung unfähig gewordenes Blut mit verschiedenen alkalischen Salzen vermischt, wodurch eine lebhaft rothe Farbe entstand. Merkwürdig war die Einwirkung des *Kali sulphuricum*, das, wie beim nicht geschlagenen Blute, auch hier die vorher hellrothe Farbe desselben in eine schwarzbraune verwandelte. Eine conc. Auflösung

von *Kali sulphuratum* machte das geschlagene Blut zu einer braunschwarzen, klebrigen oder mehr ölartigen Flüssigkeit. Also zeigte sich auch hier der geringe Antheil des Faserstoffs an den durch die chemischen Substanzen im Blute hervorgebrachten Veränderungen,

III. Metallsalze. — Es war sehr auffallend, dass die Mehrzahl der metallischen Salze nicht allein nicht im Stande war, das frische Blut zur Gerinnung zu bringen, sondern dasselbe an der Coagulation verhinderte. Nur wenige Salze, die eine überwiegende chemische Verwandschaft zum Eiweisse besitzen, wie salpeters. Silber, salpeters. Wismuth und essigs. Kupfer, Sublimat, salpeters. Quecksilberoxydul, brachten augenblicklich ein festes braunschwarzes Coagulum hervor. Jodeisen war das einzige Eisensalz, welches das frische Blut nicht auflöste, sondern in ihm ein hellrothes Coagulum hervorbrachte. Es ist wohl wahrscheinlich, dass bei der Wirkung dieses Salzes das Jod, welches, nach Magendie und dem Verf., coagulirend wirkt, einen wesentlichen Einfluss habe, dass dagegen die hellrothe Farbe des Coagulum dem Eisen zuzuschreiben sei. Zu den das Blut verflüssigenden Metallsalzen gehören unter den Kupfersalzen: *Cuprum sulphuricum* und *Cuprum sulphurico-ammoniatum*, deren Lösungen ein braunschwarzes, ölartiges oder syrupähnliches Fluidum erzeugten. Unter den Eisensalzen verhinderten *Ferr. sulphur.* und *Ferr. muriat.* die Coagulation und verwandelten das Blut in eine ölartige, fast hellrothe Masse. Cyaneisenkalium löste das Blut auf und machte es, wegen seines Gehalts an Alkali, vollkommen hellroth. Bleisalze. So wie das Blei das einzige Metall ist, das sich zu den Fetten und fetten Oelen in Betreff der Seifenbildung wie die kohlens. Alkalien verhält, so zeigte es auch im frischen Blute dieselben Veränderungen. Eine concentrirte oder diluirte Auflösung von *Plumbum aceticum* brachte eine hellrothe Flüssigkeit hervor. Eine Auflösung von *Tartarus stibiatus* bewirkte ebenfalls keine Coagulation, sondern erzeugte eine braunrothe Flüssigkeit. Unter den Zinksalzen bewirkte *Zinc. aceticum* ein braunrothes, ölartiges, und *Zinc. sulphur.* ein mehr hellrothes Fluidum.

IV. Einige andere Stoffe. — *A. Narcotica.* Wurde eine conc. Lösung von Opium in dest. Wasser mit frischem Blute vermischt, so zeigte sich weder ein Unterschied in der Zeit der Gerinnung, noch irgend eine Farbenveränderung. Ebenso wenig vermochte eine diluirte Auflösung desselben die Gerinnung des Bluts zu verhindern oder zu beschleunigen, jedoch war die Farbe des Bluts mehr braunroth oder schwärzlich. Dagegen gerann das Blut durch *Morphium aceticum* (in Wasser aufgelöst) viel schneller und wurde braunschwarz gefärbt.

Strychninum nitricum (in Wasser gelöst) erzeugte schnell ein hartes und braunschwarzes Coagulum. Eine sehr concentrirte Abkochung von *Nux*

vomica brachte weder in der Gerinnung, noch in der Farbe des Bluts irgend eine Veränderung hervor.

Eine Abkochung von *hb. Digit. purp.* erzeugte augenblicklich ein festes und braunschwarzes Coagulum. Eine Abkochung von Tabaksblättern bewirkte augenblicklich Gerinnung und braunschwarze Färbung des Bluts, eben so Tabaksdestillat, welches durch Rauchen gewonnen worden war. — *B. Adstringentia.* Eine Abkochung von Eichen- und Chinarinde, Gallustinctur, Auflösungen von *Gummi Kino*, schwefels. Chinoidin und Chinin erzeugten im Augenblick der Berührung ein festes braunschwarzes Blutcoagulum. — *C.* Jod. Eine concentrirte oder sehr verdünnte Auflösung von Jod brachte sogleich ein braunschwarzes Coagulum hervor. Wurden diese Lösungen mit geschlagenem Blute vermischt, so entstand eine ölartige, braunschwarze Flüssigkeit. — *D.* Coloquinthen, Jalappenharz, *rad. Colchici, Ipecacuanhae,* gebrannter Kaffee, die mit Wasser gekocht oder infundirt wurden, bewirkten im Blute gar keine Veränderung. — *E.* Concentrirte oder verdünnte Lösungen von Amylon, *Gummi arabicum* und Zucker verhinderten nicht die Coagulation des Bluts (wie Prater und Nasse behaupten), sondern beschleunigen sie vielmehr und bringen eine braunrothe oder schwarzbraune Farbe hervor. — *F.* Frischer Urin beschleunigte die Gerinnung und machte das Blut braunroth. War aber der Urin einen Tag alt, so wurde die Gerinnung um 10 Minuten verzögert und das Blut braunschwarz gefärbt. — *G.* Frische Galle bewirkte eine hellrothe Verflüssigung des Bluts. — *(Hamburger, experimentorum circa sanguinis coagulationem specimen primum. Diss. inaug. Berol.* 1839. *durch Fror. n. Not. No.* 258*).*

Kleinere Mittheilungen.

Oelsammler. J. Schmidt in Kaschau verwirft für Destillation äth. Oele die von Steer angerathenen zinnernen Vorlagen, da das Anhängen des Oels an die Wände nicht von dem Material, sondern der Form des Gefässes abhänge. Er schlägt dann vor, in die Vorlagsflasche einen Trichter mit umgebogener Röhre zu stecken und darin das Oel zu sammeln. Dieser Oelsammler kommt also vollkommen mit dem von Brandes vorgeschlagenen, und im Centralbl. 1838. *p.* 778 beschriebenen und abgebildeten Apparate, welchen der Verf. nicht gekannt zu haben scheint, überein. *(B. R. XVIII. p.* 220*).*

Steinige Concremente aus dem Peritonäo eines Menschen hat Bley untersucht. Sie waren den Schwammsteinen ähnlich, unregelmässig, gelblichweiss, mässig hart, wogen im Ganzen 22,5 Gran. Sie enthielten in 100: 15,0 Wasser, 34,0 kohlens. Kalk, 27,66 kohlens. Magnesia, 10,32 phosphors. Kalk, 1,665 Eiweiss, 6,665 Gallerte mit Spuren von Gyps, 4,166 gelbliches Fett. *(Arch. der Pharm. XX. p.* 212—215*).*

Bijodüre der Alkaloide. Bouchardat hat durch Behandlung der jodwasserstoffs. Alkaloidsalze mit mehr Jod Verbindungen dargestellt, welche dem sogen. Ammoniumbijodüre analog sind und von denen mehrere krystallisiren, und die alle ziemlich bestimmte Färbungen und sonstige Eigenschaften haben. Eine Auflösung von Kaliumbijodür ist das beste Fällungsmittel für die Alkaloide. Durch Erwärmung mit Zink und Wasser werden die erwähnten Verbindungen löslich, indem sich ein leichtlösliches, krystallisirbares Doppelsalz von Jodzink und jodwasserstoffs. Alkaloid bilden. Aehnlich verhielt sich Eisen. Bei Behandlung mit Kali wird ein Theil des Alkaloids in diesen Verbindungen durch den Sauerstoff des Kali oxydirt und löslich gemacht. *(l'Instit. No.* 403).

Wirkung des Jods auf Sublimat und Calomel. Hängt man nach Boutigny in einem Glase, worin sich etwas Jod befindet, getrennt von einander ein Stück Sublimat und ein Stück Calomel auf und verschliesst das Glas luftdicht, so färbt sich der Sublimat kaum rosenroth, aber das Calomel nimmt innerhalb Tagen vollkommen die prachtvolle Farbe des Quecksilberjodids an. *(l'Instit. No.* 303*)*.

Gummi Hederae (Epheuharz) ist von Göppert auch an einem 80 jährigen Epheustamme in grosser Menge beobachtet worden. *(Arch. d. Pharm. XX. p.* 94*)*.

Das Taraxacin, bekanntlich von Polex kürzlich beschrieben, scheint nach einem Artikel von Squire über *Extr. Taraxaci* in Brande's Wörterbuch der Arzneimittellehre schon früher von diesem beobachtet zu sein, wenigstens giebt er einen in W. und Alkohol löslichen krystallisirten Stoff als Bestandtheil des *Extr. Taraxaci* an. *(Arch. d. Pharm. XX. p.* 80*)*.

Darstellung der *Resina Jalapae*. Jonas bemerkt, dass das von Geiseler empfohlene Auskochen der Wurzel mit W. auch nicht weiter führe, als die blosse Extraction mit heissem W., das Harz müsse doch noch einige Zeit ausgewaschen werden. Ueberhaupt gehöre das Jalappenharz zu den Stoffen, die man viel billiger untadelhaft kaufe, als man sie selbst darstellen kann. *(Arch. d. Pharm. XX. p.* 71*)*.

Verbindung des Eisenoxyduls mit Eisen. Verbrennt man, nach Marchand, Eisen im Knallgasgebläse, so entsteht nicht Eisenoxydoxydul, sondern entweder schmilzt Eisen mit dem Oxydul zusammen oder das Oxydoxydul wird durch das Wasserstoffgas z. Th. reducirt. Das gebildete Oxyd enthielt nach mehreren Versuchen 93,2 p. c. Eisen, was der Formel Fe_4 O nahe entspricht. Es löst sich bei völlig abgehaltener Luft in Salzs. auf, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, und die Auflösung giebt die Reactionen des Eisenoxyduls. *(J. f. pr. Chem. XVIII. p.* 184—185).

Käsestoff nach Simon. Der Verf. hat bekanntlich vor einiger Zeit die Identität des Globulins mit dem Käsestoffe — dessen Verbindungen mit Schwefels. und Kupferoxyd er jetzt näher zu untersuchen gedenkt — nachgewiesen. Im Chylus fand er keinen Käsestoff, dagegen mehremal in Tuberkelmasse und Lungeneiter. — Donne's corps granuleux in dem Colostrum hat der Verf., der sie früher läugnete, nun auch einigemal gesehen. (*B. R., XVIII p.* 357 — 359*)*.

Krystalle in *Tinct. Myrrhae* gebildet. LANDERER hat in einer 3 Jahr alten Myrrhentinctur ein ziemlich grosses, durchsichtiges, hellgelbes sechsseitiges Prisma gefunden, welches an der Luft schnell verwitterte und undurchsichtig wurde, sich in kaltem Weingeist wenig, in heissem leicht löste, desgleichen in Aether, Oelen und Alkalien — nicht in verd. Säuren. Die balsamisch bittere alkoholische Lösung reagirte sauer und wurde durch Wasser gefüllt. In der Hitze schmolz die Substanz — ein saures Harz — unter balsamischem Geruche, entzündete sich und verbrannte fast vollständig. *(B. R. XVIII. p.* 362—363).

Anwendung des Galvanismus zu Nachweisung von Metallsalzen, von COZZI. Der Verf. schlägt vor, sich einer einfachen galvanischen Kette aus einem Gold- und einem Zinkblatte zu bedienen, um in thierischen Flüssigkeiten Metallgehalt nachzuweisen. Er hat sich überzeugt, dass noch bei sehr bedeutenden Verdünnungen ein Gehalt der Molken an salpeters. Kupfer, essigs. Blei, salpeters. Antimonoxyd, salpeters. Wismuth, salpeters. Silber eine hinreichende Abscheidung des betreffenden Metalls auf dem Goldblatte bedingte, um nicht allein nach dem Ansehen beurtheilt, sondern auch durch Anwendung von Reagention näher characterisirt werden zu können. Gold konnte ebenfalls nachgewiesen werden, wenn man statt des Goldblattes ein Platinblech nahm. *(Arch. delle scienze med. fis. L. Sem. II. p.* 208 — 211*)*.

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Bei Leopold Voss erscheint in einigen Wochen:

Anleitung zur Verfertigung künstlicher Mineralwasser. Nach dem Französischen des *Soubeiran*. Mit Abbildung der Apparate. gr. 8.

Einem angehenden gut empfohlenen Gehülfen kann für nächste Ostern eine Stelle offeriren

Geringswalde den 9. Januar 1840.

der Apoth. Oertel.

In einer Provinzial-Hauptstadt Preussens ist eine priv. Apotheke mit einer Anzahlung von 6000 Rthlr. zu verkaufen. Es gehören dazu einige Grundstücke, und werden dem Käufer annehmliche Vortheile zugesichert. Näheres durch den Apotheker A. Schmidt in Breslau.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

25. Januar 1840. **№. 4.**

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Einige Zersetzungsprodukte des Terpentinöls durch Hitze und Schwefelsäure von Richter. — Versuche über den Einfluss der Nahrungsmittel auf die Milch der Kühe von Boussingault und le Bel. — Das in den Mutterlaugen des Brechweinsteins vorhandene Salz von Knapp. — Liebigs Apparat zu Bestimmung des Gehaltes der Mineralquellen an Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. — Cohäsion und Auflöslichkeit in Bezug auf chemische Verwandschaft von Gay-Lussac. — Walz, über Lactucarium von *Lactuca virosa.* Kl. Mitth. Analyse einer gesunden menschlichen Milz und eines Milzsteines.

Ueber einige Zersetzungsprodukte des Terpentinöls durch Hitze und Schwefelsäure von W. Richter.

Leitet man mittelst einer, dem Brunner'schen Verbrennungsapparate ähnlichen Vorrichtung durch einen Saugapparat Terpentinölgas und atmosphärische Luft durch ein glühendes, mit gewundenem Kupferblech angefülltes eisernes Rohr und in an das eiserne Rohr angekittetes Glasröhrchen, so condensirt sich in letzterm viel Wasser, ein nadelförmiges Sublimat und ein an Farbe dem Gummigutt ähnlicher theerartiger Körper, welcher letztere sich mit dem Sublimat nach und nach verband. Die Luft in dem Saugapparate roch nach rectificirtem Bernsteinöle und Blumenduft; das in den Röhren verdichtete Wasser röthete Lackmus nicht. Es scheinen diess dem Chrysen und Pyren ähnliche Körper zu sein.

Bei Behandlung von Aether auf dieselbe Art bekam der Verf. W. und ein dem Naphthalin und Chrysen ähnliches, nach Petroleum riechendes Sublimat ohne theerartigen Körper.

Um zu sehen, ob Schwefels. eine gleiche Einwirkung wie salzs. Gas auf Terpentinöl ausübe, goss er Terpentinöl auf engl. Schwefels. oder auf die Mischung zum sauren schwefels. Aethyloxyd und bewegte das Ganze zuweilen so im Kreise, dass keine Vermischung stattfinden konnte. Nach 6 bis 8 Tagen war das Oel dick geworden und schwamm grösstentheils oben auf, während nur ein kleiner Theil in dem sauren schwefels. Aethyloxyd

gelöst war. Das Oel wurde abgenommen und der Rückstand mit der 3- bis 4fachen Menge Wassers vermischt, wo sich das gelöst gewesene Oel abschied. Es roch nach Steinklee, löste sich leicht in Schwefelsäure, woraus es durch W. sich wieder abscheiden liess. Das über dem sauren schwefels. Aethyloxyd gestandene dicke Oel gab bei der Destillation schwefligsaures Gas und ein dünnflüssiges Oel, während in der Retorte ein dickflüssiges Oel zurückblieb. Beide Oele enthielten noch Schwefelsäure. Die Schwefels. entfernte man durch Destillation des Oels über Antimonkalium, wobei man ein dem Terpentinöl nahe kommendes Destillat (Peucyl?) erhielt. Das vermeintliche Peucyl war dünnflüssig, verharzte sich leicht an der Luft, roch wie Terpentinöl, nebenbei noch nach faulendem Moose und erhitzte sich nur noch schwach mit Vitriolöl. Da der Siedpunkt bald höher stieg, so wurde die Destillation unterbrochen und der Rückstand in der Retorte nach dem Erkalten mit Aether ausgezogen, wo nach der Verdampfung des Aethers an der Luft ein dickliches Oel (Dadyl) zurückblieb. Das vermeintliche Dadyl roch beim Erwärmen stark kampherartig und verharzte sich nicht an der Luft. *(Ann. der Pharm. XXXI. p.* 125 — 126*)*.

Versuche über den Einfluss der Nahrungsmittel auf die Milch der Kühe von Boussingault und le Bel.

Die folgenden Versuche führen zu dem Resultate, dass die Qualität der Nahrungsmittel, sobald sie nur in gleicher Menge, d. h. im Verhältniss der praktischen Aequivalente gegeben werden, weder auf Quantität noch auf chemisch nachweisbare Qualität der Milch einen bemerklichen Einfluss habe. Die Versuche wurden auf Boussingaults Gute, Bechelbronn im Elsass, angestellt, wo man im Winter Heu und Wurzeln oder Kartoffeln, im Sommer ganz grün, in den Zwischenzeiten gemischt füttert, aber täglich das Aequivalent von 15 Kil. Heu.

Das Resultat sämmtlicher Versuche ist in folgender Tabelle enthalten, aus welcher sich die speciellen Folgerungen von selbst ergeben:

Seit dem Kalben verflossene Tage.	Tägliche Nahrung, aequivalent 15 Kil. Heu.	Tägl. Milchmenge in Litres.	Zusammensetzung der Milch in 100 Theilen.				
			Käse.	Butter.	Milchzucker.	Erdsalze.	Wasser.
	Erste Versuchsreihe.						
1*	Kartoffeln, Heu, Häcksel u. Oelkuchen.	5,0	15,1	2,6	3,6	0,3	78,4
13	Heu und Kartoffeln.	7,5	—	—	—	—	—
24	Heu und grüner Klee.	10,6	3,0	3,5	4,5	0,2	88,8
35	63 Kil. grüner Klee.	12,0	3,1	5,6	4,2	0,3	86,9
200	15 Kil. Heu.	5,6	3,0	4,5	4,7	0,1	87,7
207	82,15 Kil. Rüben, 7,5 Kil. Häcksel.	6,0	3,0	4,2	5,0	0,2	87,6
215	54 Kil. Runkelrüben, 7,5 Häcksel.	5,6	3,4	4,0	5,3	0,2	87,1
229	38 Kil. rohe Kartoffeln, 7,5 Häcksel.	5,0	3,4	4,0	5,9	0,2	86,5
240	15 Kil. Heu.	3,6	„	„	„	„	„
270	Rohe gesalzene Kartoffeln.	3,4	„	„	„	„	„
290	37 Kil. Topinamburs.	3,5	3,3	3,5	5,5	0,2	87,5
302	15 Kil. Heu und dazu noch 3 Kil. Oelk.	2,8	3,4	3,6	6,0	0,2	86,8
	Zweite Versuchsreihe.						
176	15 Kil. Kartoffeln, 7,5 Heu.	9,3	3,3	4,8	5,1	0,3	86,5
182	30 Kil. grüner Klee, 7,5 Heu.	8,9	4,0	4,5	4,0	0,3	87,2
193	63 Kil. grüner Klee.	9,8	4,0	2,2	4,7	0,3	88,8
204	63 Kil. blühender Klee.	7,8	3,7	3,5	5,2	0,2	87,4

* Das Kalb hatte noch nicht gesaugt; der Käsestoff enthielt Eiweiss.

Folgende Tabelle zeigt, dass auch im Grossen die Art der Nahrung keinen so bedeutenden Einfluss auf die Milchmenge zeigt, als man glaubt, denn es lieferte zu Bechelbronn:

Im Monate	8 Kühe zusammen, Litres	per Stück Litres	Es wurde gefüttert
Januar	1363	5,5	Heu, Runkelrüben, Kartoffeln und Oelk.
Februar	1488	6,6	asselbe.
März	1878	7,6	Dasselbe.
April	1656	6,9	Dasselbe.
Mai	1690	6,8	Heu und grüner Klee.
Juni	2129	8,9	Grüner Klee nach Belieben.
Juli	1969	7,9	Ebenso.
August	1831	7,4	Grüner Klee und Grummet.
September	1893	7,9	Ebenso.
October	1664	5,4	Rüben, Runkelrüben, Grummet.
November	1612	5,5	Heu, Kartoffeln, Runkelrüben.
December	1664	5,4	Dasselbe und Oelkuchen.

(*Ann. de Ch. et de Phys.* 1839. *Mai p.* 65 — 79).

Ueber das in den Mutterlaugen des Brechweinsteins vorhandene Salz von Dr. Knapp.

Stellt man den Brechweinstein durch Kochen von Antimonoxyd und Weinstein mit W. dar, so bleibt bekanntlich in der Mutterlauge ein gummiartiges Salz, dessen Natur noch nicht ermittelt ist. Liebig hat im Wörterbuche bereits vermuthet, es könne wohl das dem Brechweinstein entsprechende neutrale Salz $\overline{T}\,Ko + \overline{T}_3\,Sb_2\,O_3$ sein. Diese Ansicht ist auch die richtige.

Der Verf. dampfte die Mutterlauge von einer mit chemisch reinem Antimonoxyd vorgenommenen Brechweinsteinbereitung ab und erhielt zuletzt, als kein Brechweinstein mehr anschoss, nach Entfernung alles Wassers, $\frac{2}{6}$ bis $\frac{1}{7}$ des erhaltenen Brechweinsteins amorphes, durchsichtiges, gelblichbraunes, gummiähnliches, zerfliessliches, stark sauer reagirendes Salz. Die wässrige Lösung wird von Alkohol gefällt; der krystallinische, schwerlösliche N. ist Brechweinstein (er enthielt 14,5 Kali, 14,1 Kohlenstoff); die weingeistige Lösung enthält nur Weinsäure. — Dieses Salz lässt sich auch krystallisirt erhalten, wenn man Weinsäurelösung mit Brechweinstein kocht, den überschüssigen Brechweinstein auskrystallisiren lässt, langsam zur Syrupsconsistenz abdampft und langsam abkühlt. — Die Krystalle sind von denen des Brech-

weinsteins ganz verschieden, farblos, geben in der Wärme Wasser ab, werden weiss und undurchsichtig und schmelzen. An der Luft verwittern sie. Das Krystallwasser beträgt 8,92 — 9,53 p. c. = 5 At. Das trockne Salz besteht aus:

C	20,460	20,880	16 =	1222,902	20,2127
H	2,241	1,964	20 =	124,796	2,0625
O	35,809	—	22 =	2200,000	36,3599
KO	9,390	9,600	1 =	589,916	9,7427
$Sb_2 O_3$	32,100.	—	1 =	1912,904	31,6150
	100,000			6050,608	99,9928

$= (3\ C_4 H_4 O_5 + Sb_2 O_3) + C_4 H_4 O_5 + KO) + 2$ aq oder

$C_8 H_8 O_{10} \begin{cases} Sb_2 O_3 \\ KO \end{cases} + C_8 H_8 O_{10} \begin{cases} aq. \\ aq. \end{cases}$

Dieser neutrale Brechweinstein geht in basischen über, wenn man seine Lösung mit Antimonoxyd kocht; es bildet sich Brechweinstein und eine neue Mutterlauge, welche durch Sättigung mit kohlens. Kali ebenfalls Brechweinstein, ohne weitern Rückstand liefert. Es ist diess wichtig für die Benutzung der Mutterlaugen, die man bei Darstellung des Brechweinsteins aus reinen Materialien erhält.

Wenn man eine Auflösung, die man am besten aus 9 Th. Brechweinstein und 4 Th. Weinsäure zusammensetzt, und auf die angegebene Art von dem kleinen Theil ungebundenen Brechweinsteins befreit, bis zur Consistenz des holländischen Syrups abdampft, also etwas weiter, als zum Anschiessen des neutralen Brechweinsteins erforderlich ist, und dann schnell in ein anderes Gefäss giesst, um sie rasch zu erkalten, so erstarrt sie sogleich zu einer zähen Masse. Diese ist anfangs durchsichtig, venetianischem Terpentin ähnlich, wird aber nach einiger Zeit opalisirend, schillernd; es entstehen einzelne, zerstreute weisse Punkte, die schnell wachsen, besonders wenn man mit einem Glasstabe umrührt, sich vereinigen, bis sich das Ganze in eine blendend weisse Masse umändert. Es hat sich ein weisser Niederschlag ausgeschieden, der in dem gummiartigen neutralen Brechweinstein vertheilt liegt. Der erstere lässt sich leicht abschlämmen und auf einem Filter aussüssen, wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, wenn man das Gemenge darin aufweicht. Durch Umkrystallisiren erhält man ihn rein in Gestalt von kleinen perlmutterglänzenden Flittern und Blättchen, die weder an der Luft noch im Vacuum oder in der Wärme Wasser verlieren. Dieses Salz besteht aus:

C	21,510	22,549	22,163	32 =	2446	21,730
H	2,175	2,473	2,249	38 =	237	2,107
O	39,057	—	—	43 =	4300	38,200
KO	20,060	20,250	—	4 =	2359	20,960
Sb_2O_3	17,197	—	—	1 =	1913	17,000
	100,000				11255	99,997

Die empirische Formel ist also $8\,C_4\,H_4\,O_5 + 4\,KO + Sb_2\,O_3 + 3$ aq. — Um die Zusammensetzung dieses Salzes zu beurtheilen, muss noch angeführt werden, dass es sich in grosser Menge absondert, wenn man die Hälfte einer Lösung von neutralem Brechweinstein (gummiartigem) mit kohlens. Kali sorgfältig neutralisirt, von dem ausgefällten Antimonoxyd abfiltrirt und dann mit der unzersetzten Hälfte der Brechweinsteinlösung mischt. — Man erhält es ebenfalls, wenn man 1 At. Brechweinstein und 3 At. doppelt weins. Kali zusammen in W. auflöst und die Lösung erhitzt. Desgleichen, wenn man eine Weinsteinlösung zur Hälfte mit Kali sättigt, beide Hälften vermischt und das Ganze mit Brechweinsteinlösung versetzt. Dieses Salz wird von Alkohol gefällt. Versetzt man seine Lösung tropfenweise mit kohlens. Kali, so lange noch Aufbrausen entsteht, so erhält man beim Abdampfen ein leichtlösliches, dem Wavellit ähnlich in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Salz. Durch Zusatz von Schwefels. fällt aus der Lösung dieses neuen Salzes wieder das vorige in Flittern nieder.

Wendet man statt Kali Ammoniak an, so erhält man gleiche Resultate; die entstehenden Ammoniakverbindungen unterscheiden sich äusserlich nicht von den beschriebenen. *(Ann. der Pharm. XXXII. p. 76 — 85).*

Ueber Liebigs Apparat zu Bestimmung des Gehaltes der Mineralquellen an Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

Liebig hat in seinem Wörterbuche S. 352 folgenden Apparat angegeben, welcher es möglich macht, ein bestimmtes Volum eines Quellwassers ohne den geringsten Verlust an Kohlens. oder Schwefelwasserstoff aus der Quelle zu heben:

Man bringt in eine Flasche mit etwas weitem Halse ein bekanntes Volumen einer Mischung von 1 Th. einer Chlorcalciumlösung mit 3 Th. Aetzammoniakflüssigkeit und befestigt in die Oeffnung einen Korkstöpsel, welcher mit zwei Löchern durchbohrt ist. In beide Oeffnungen befestigt man offene Glasröhren von gleichem Durchmesser, von denen die eine einen halben Zoll, die andere vier Zoll oberhalb des Korks hervorsteht. Es ist zweckmässig, wenn die Glasröhren innerhalb der Flasche länger sind, als

der Kork; die eine, und zwar die kürzere, geht von dem Kork an gerechnet, 2 Zoll, die andere 1 Zoll in die Flasche hinein. Wenn diese Vorrichtung unter den Spiegel des Wassers getaucht wird, so fliesst durch die kurze äussere Röhre das Wasser ein und durch die längere entweicht die atmosphärische Luft.

Es ist klar, dass das Einfliessen des Wassers aufhört, sobald die Oberfläche des Wassers in der Flasche die Oeffnung der innern kürzeren Glasröhre erreicht und sperrt. Je nach der Tiefe, in welche man die Flasche eingetaucht hat, steigt jetzt in dem längeren äusseren Schenkel die Flüssigkeit, und beim Herausziehen der Flasche aus dem Wasser tritt eine Portion Wasser aus der kürzeren Röhre heraus, indem sich die Wassersäulen in beiden Röhren ins Gleichgewicht stellen. Dies kann mit der grössten Leichtigkeit vermieden werden, da man das Steigen des Wassers in der längern Röhre stets sehr deutlich beobachten kann.

Das Volumen des Wassers erhält man leicht, wenn man von aussen an dem Halse der gefüllten Flasche vermittelst eines Feilstrichs die Höhe der Flüssigkeit bemerkt und die Flasche bis zu diesem Punkte ausmisst. Von dem erhaltenen Volum ziehe man die 2 — 3 Unzenmaasse (4 — 6 Kubikzolle, 60 — 80 Kubikcentimeter) Ammoniakflüssigkeit ab, welche man in die Flasche vorher eingebracht hat. Kennt man das specifische Gewicht des Wassers und sein Volumen, so lässt sich mit grösster Leichtigkeit sein absolutes Gewicht berechnen. — Die Wirkung des Apparats ist klar. Die freie Kohlens. und der Schwefelwasserstoff werden vom Ammoniak gebunden, er tere sogleich wieder vom kohlens. Kalk gefällt, den man am Boden der Flasche findet. Der Schwefelwasserstoff wird durch Fällung mittelst einer Mischung von salpeters. Silber und Aetzammoniak (um etwa gebildetes Chlorsilber aufzulösen) als Schwefelsilber gefällt, und um etwa mitgefällte kohlens. Erde zu entfernen, erst mit Ammoniak, dann mit verd. Essigs. und zuletzt mit W. ausgewaschen.

Wœhler hat mittelst dieses Apparats wieder das Nenndorfer Wasser untersucht und darin 5,098 Vol. p. c. Schwefelwasserstoffgas gefunden. Er äussert sich über den Apparat folgendermassen: Derselbe gewährt noch den grossen Vortheil, dass man die Bestimmung der Kohlens. und des Schwefelwasserstoffs in bedeutender Tiefe einer Quelle, selbst auf dem Grunde von Schächten von 30 und mehr Fuss Wasserhöhe vornehmen kann. In diesem Falle hat man nur etwas enge Röhren auf die Flasche zu setzen, und die Mündung der zweiten, länger hervorragenden Röhre, die zum Ausfliessen der Luft dient, ziemlich stark zu verengen. Die Grösse des Abstandes zwischen ihrer Mündung und der Mündung der Einflussröhre, also die Länge der Ausflussröhre, bedingt, aus leicht einzusehenden Gründen, die Tiefe, bis zu wel-

cher die Flasche unter Wasser gesenkt werden kann, ohne dass unterwegs Wasser einfliesst und Luft ausströmt. Je geringer dieser Abstand ist, um so tiefer kann die Flasche eingesenkt werden, und umgekehrt. Nachdem man die mit einem Gewicht beschwerte Flasche mit der abgemessenen Fällungs-Flüssigkeit an einer Schnur auf den Grund der Quelle gesenkt hat, bleibt sie eine Weile stehen, ohne dass Luft ausströmt; unterdessen aber fliesst unter der höhern Wassersäule Wasser ein, und erst nachdem dadurch die Luft bis zu einem gewissen Grade zusammengedrückt ist, fängt sie plötzlich an, auszuströmen und in unendlich viele Blasen zertheilt in der Quelle aufzusteigen. *(Ann. der Pharm. XXXII. p.* **123 — 125***).*

Ueber Cohäsion und Auflöslichkeit in Bezug auf chemische Verwandschaft von Gay-Lussac.

Man giebt der Cohäsion, je nach ihren verschiedenen Beziehungen, verschiedene Namen. So in mechanischer Beziehung die Namen der Zähigkeit, der Härte; die verschiedenen Verhältnisse der Cohäsion zur Repulsion werden als Aggregatzustände bezeichnet; in chemischer Beziehung endlich ist Cohäsion = Unlöslichkeit (relativ genommen). Doch hängt die Auflöslichkeit nicht allein von der Cohäsion, sondern auch von der Verwandschaft zum Lösungsmittel ab. Diess scheint dem Verf. die jetzt übliche (?) Ansicht zu sein, gegen welche er einige Beobachtungen geltend machte. — Es zeigt sich nämlich in einer wichtigen Beziehung eine grosse Analogie zwischen Auflösung und Verdampfung. Bemerkt man nämlich an einem Körper, welcher innerhalb der der Beobachtung zugänglichen Temperaturgränzen fest und flüssig sein kann (z. B. Wasser, Cyanwasserstoff), die Torsion des Dampfes, so wird man sehen, dass das der Temperatur genau folgende Fortschreitungsgesetz für diese Torsion dadurch nicht im geringsten afficirt wird, wenn der den Dampf entwickelnde Körper aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht und umgekehrt. — Auf ganz gleiche Weise zeigen Fette und ähnliche Körper keine Anomalie der Löslichkeit, wenn sie in flüssigem Zustande angewendet werden; die Löslichkeit ist keine grössere, als die blosse Temperatur erwarten lässt, sie schreitet nur mit der Temperatur fort. Aehnliches will der Verf. beim Chlor, wenn es flüssig wird, bemerkt haben. Auch das Verhalten der Salzlösungen, welche, für eine gewisse Temp. gesättigt, bei der geringsten Abkühlung Salz abscheiden, spricht dafür, dass die Auflösung, wie die Verdampfung, nicht von der Cohäsion, sondern allein von der Temperatur abhängt. Der Unterschied ist nur der, dass sich Gas- und Dampfmolecüle in einem gegebenen Raum vermöge ihrer Repulsivkraft ohne Concurrenz eines Lösungsmittels behaupten können; die

Menge der Molecüle, welche in einem bestimmten Raum bestehen kann, richtet sich aber in beiden Fällen nach der Temperatur. — Die Anomalien in der Löslichkeit mancher Körper lassen sich dadurch erklären, dass der Körper selbst seine Natur ändert. So löst sich Chlor von 0° bis 8° als Hydrat in steigender Menge auf, bei 8° wird das Hydrat zerstört, und nun nimmt die Löslichkeit ab. Der Verf. bemerkt hierbei, dass man Salze, welche der Hydratbildung fähig sind, sehr leicht von denen unterscheiden kann, bei denen das Gegentheil Statt findet. Löst man nämlich Salze, die kein Wasser aufzunehmen fähig sind, oder auch schon fertige Hydrate in W. auf, so erzeugt sich allemal Kälte; kann im Gegentheil das Salz Wasser binden, so erzeugt sich Wärme.

Diese Bemerkungen dienen dem Verf. gewissermassen nur als Einleitung zu dem Satze, dass auch bei Fällungen der Cohäsion nicht diese Rolle zugeschrieben werden kann, welche man ihr gewöhnlich zu ertheilen pflegt, nämlich die Rolle der *causa movens*. Da nämlich in dem Moment der Vermischung beider Lösungen die unlösliche und cohärentere Verbindung noch existirt, kann ihre Cohäsion auch nicht die Ursache der Bildung und Fällung sein. Man kann bekanntlich, ohne der Erfahrung zu widersprechen, auch nicht sagen, dass sich in solchen Fällen allemal die stärkste Basis mit der stärksten Säure vereinige. Uebrigens haben ja bekanntlich auch noch andere Umstände, als die Cohäsion, wesentlich Einfluss auf die Verwandschaftsäusserungen, z. B. Flüchtigkeit, Schmelzbarkeit etc.

Weil nun der Austausch nicht durch die gegenseitige Verwandschaft der Säuren und Basen bewirkt werden kann, da er es auch eben so wenig durch die aufgezählten untergeordneten Ursachen wird, und doch diese letztern Trennungen bewirken, so muss der Austausch ihnen durchaus vorhergehen, und man kann diesen verschiedenen Ursachen der Abscheidung nur dadurch Genüge leisten, dass man annimmt, im Augenblicke des Zusammengiessens vor aller Abscheidung finde eine wirkliche Mischung zwischen den Säuren und Basen statt, d. h., dass die Säuren sich ohne Unterschied mit den Basen und umgekehrt verbinden. Auf die Ordnung der Verbindung kommt wenrg an, wofern nur die saure und alkalische Beschaffenheit befriedigt ist, und offenbar ist sie es, welcher Austausch auch zwischen den Säuren und Basen erfolge.

Nachdem der Grundsatz von der chemischen Aequipollenz (*Équipollence*) festgestellt ist, lassen sich die durch doppelte Wahlverwandschaft bewirkten Zersetzungen auf das Allereinfachste erklären. Im Zeitpuncte des Mengens zweier Neutralsalze bilden sich daraus zwei neue in jedem Verhältnisse, sie mögen sein, welche sie wollen, mit den beiden erstern, und jetzt, je nachdem eine dieser Eigenschaften, die Unlöslichkeit, die Dichtigkeit, die Schmelzbar-

keit, die Flüchtigkeit u. s. w. bei den neuen Salzen deutlicher hervortritt, als bei den gegebenen Salzen, findet Störung des Gleichgewichts und Abscheidung des Salzes, zuweilen selbst mehrerer, statt. Indessen ist die Bemerkung wesentlich, dass, obwohl wir im Zeitpuncte des Zusammengiessens eine Mischung von zweien oder einer grössern Anzahl von Salzverbindungen annahmen, es doch nicht immer im strengsten Sinne stattfinden kann. Bekanntlich setzen die Molecule einer Verbindung der Veränderung eine Art von Trägheit entgegen, und es ist oft entweder Zeit oder Schütteln erforderlich, um diese Veränderung zu bewirken. Viele Salzauflösungen, und besonders die Auflösung des schwefels. Natrons, bleiben übersättigt bei Temperaturen, die sich weit unter der befinden, wobei sie anfangen, Salz abzugeben. Eine Auflösung von schwefels. Magnesia mit einer Auflösung von oxals. Ammoniak gemengt giebt einen Niederschlag von oxals. Magnesia erst lange Zeit nach dem Mengen, indem man das Gemenge ruhig hinstellt, während er sich bei einem schnellen Schütteln in einigen Minuten erzeugt. Setzt man den Umstand von der Trägheit der Molecule, die der Veränderung widersteht, bei Seite, so kann man im Falle einer vollständigen gegenseitigen Sättigung zwischen den Säuren und den Basen einen Zustand von Indifferenz, oder, wenn man lieber will, einen solchen Zustand von Unbeständigkeit annehmen, dass der geringste Umstand, selbst eine sehr schwache Cohäsion, das Gleichgewicht stören und den Austausch bewirken kann. Und nachher, wenn man annimmt, dass die Mischung angefangen hat, kann man sich noch denken, dass die Abscheidung der gebildeten neuen Salze nicht augenblicklich bewirkt würde, und zwar auch aus demselben Grunde, aus dem Wasser mehrere Grade unter dem Gefrierpuncte flüssig bleibt. Alsdann ist es möglich, sich zu denken, dass die gegenseitige Wirkung der Molecüle, welche sich von dem Auflösungsmittel abscheiden müssen, die Erscheinung bewirkt, beschleunigt. Aber diese gegenseitige Wirkung der Molecüle, um sich in eine flüssige oder feste Masse zu vereinigen, spielt immer nur eine untergeordnete Rolle.

Es ist leicht, den Austausch zwischen den Elementen der beiden Salze darzuthun, obgleich er nicht von der Bildung eines Niederschlags begleitet ist. Wenn man eine Auflösung von essigs. Natron mit einer Auflösung von schwefels. Eisenoxydul mengt, und man lässt in das Gemenge einen Strom Schwefelwasserstoffgas leiten, so erfolgt augenblicklich ein Niederschlag von Schwefeleisen, woraus man annehmen kann, dass sich essigs. Eisenoxydul vorher gebildet hatte. Jede andere Basis, ausser dem Natron, die schwächste, welche man unter denen wählen könnte, welche nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, würde eine ähnliche Wirkung erzeugen. So bewirkt die essigs. Thonerde, mit schwefels. Eisenoxydul gemengt, seine Zersetzung durch Schwefelwasserstoff. *(Ann. de Ch. et de Ph.* 1839. *Avr. p.* 407—434*).*

Dr. C. F. Walz, über Lactucarium von *Lactuca virosa* *.

Der Milchsaft der *Lactuca virosa* ist in Gängen unter der Oberhaut enthalten. An der Luft überzieht er sich mit einer gelblichen Haut und riecht opiumähnlich; bald erstarrt er zu einer weissen, wachsartigen Masse und scheidet eine säuerlich bittere Flüssigkeit ab. Er schmeckt kratzend und widerlich bitter. In Aether zertheilt sich der frische Saft unter Abscheidung bräunlicher Flocken; in Alkohol bildet er ein wachsartiges Coagulum; mit W. giebt er eine intensiv bitter schmeckende Milch. Das Lactucarium, d. h. den ausgetrockneten Milchsaft, erhielt der Verf. am besten auf folgende Weise;

In der letzten Hälfte des Juni und während des Juli, ehe die Pflanzen, die auf besonderen sonnigen Beeten in einer Entfernung von $1\frac{1}{2}$ Fuss gepflanzt waren, zu blühen anfingen, wurden sie des Morgens mit einem sehr dünnen, scharfen, silbernen Messer an verschiedenen Stellen ganz leise geritzt. Der Milchsaft quoll immer stark hervor und diess besonders, wenn der vorhergehende Tag warm und die Pflanzen vom Thaue befeuchtet waren. Sobald der Saft zu erhärten anfing, wurde er vermittelst des silbernen Messers vorsichtig, ohne die Oberhaut zu verletzen, abgenommen und auf Trauben- oder Kohlblätter gestrichen. Dieselbe Wunde läuft oft längere Zeit, bis endlich der Saft in ihr erstarrt. Auf diese Weise wurde gewöhnlich von früh 4 Uhr bis gegen 9 gesammelt, denn sobald die Sonne kräftiger wirkte, quoll der Saft langsamer, unter so schneller Verdickung, dass die Arbeit sehr erschwert wurde. — Ein fleissiger Arbeiter konnte bei günstiger Witterung in dieser Zeit 2 — $2\frac{1}{2}$ Unzen feuchtes Lactucarium sammeln, das nach vielen Versuchen durch völliges Austrocknen 60 p. c. verlor.

Das so gesammelte und in einem Trockenofen vorsichtig bei 30—40° R. getrocknete Lactucarium bildet bohnen- bis haselnuss-, selbst nussgrosse Stücke von gelbröthlich-brauner Farbe, eigenthümlich durchdringend narkotischem Geruch, leicht pulverisirbar, zwischen den Fingern zerreiblich, später erweichend unter stärkerer Geruchsentwickelung. Zwischen den Zähnen zerspringt es im Anfange, erweicht sich aber schnell und klebt und zeigt den Geschmack des frischen Milchsaftes. Es besitzt einen muschlichen, schwach glänzenden Bruch und im Innern eine weisse Farbe, die nach Aussen allmählig in die rothbraune übergeht. Das Pulver ist röthlichgelb, und enthält sehr wenig häutige Substanz beigemengt, die aus Epidermis der Lactucapflanze besteht.

---

* Diese Untersuchung lehrt uns das reine Lactucin kennen. Sie zeigt, dass Pfaffs Lactucasäure nichts als Oxalsäure sei, und dass man ein in Aether schwer lösliches Fett früher für Caoutchouc gehalten habe. *Die Red.*

In kaltem Wasser erweicht es sehr langsam und tritt ungefähr $\frac{4}{6}$ seines Gewichts an dieses ab, ertheilt ihm eine schwach gelbe Farbe, aber bedeutend bittern Geschmack; wird es mit W. erwärmt, so erweicht es schnell, fängt bei 40° an zu kleben und lässt sich wie Wachs kneten. In höherer Temperatur und selbst bei 100° behält es diese Consistenz bei, wird aber weiss und zerfällt endlich in eine pulverige Masse, die ungefähr $\frac{4}{6}$ der angewandten Menge beträgt. Aether nimmt von dem Reste über $\frac{1}{3}$ auf und das Uebrige ist zu $\frac{1}{6}$ in Alkohol löslich, während $\frac{1}{6}$ als häutige Masse bleibt.

Im Platinlöffel erwärmt schmilzt es zum Theil, wird braun, später schwarz und stösst starke graue Nebel aus, die den Geruch des Lactucariums aufs stärkste verbreiten, sich leicht entzünden und dann mit lebhafter weisser Flamme brennen; während des Brennens bleibt der Geruch fast immer derselbe. Bald erlöscht die Flamme, es entweichen starke schwarzgraue Nebel von widerlich brenzlichem Geruche, stark kratzend, zum Husten reizend. Entzündet brennen diese Dämpfe mit sehr röthlicher Flamme, starkem Russabsatze und dem Geruche nach brennendem Wachse. Eine sehr poröze Kohle bleibt zurück, die eingeäschert 3 p. c. vom Lactucarium graue, alkalisch reagirende, und aus kohlens. Kali, Kalk und Magnesia bestehende Asche hinterlässt.

Setzt man das Lactucarium in einer trocknen Glasretorte einer Temper. von 90° R. aus, so entwickelt sich zwar der Geruch lebhafter, doch schmilzt die Masse nicht und backt nur ganz wenig zusammen. Weiter über einer Weingeistflamme erhitzt fängt es an, unvollkommen zu schmelzen, entwickelt grünlichgelbe Dämpfe, welche sich zu goldgelben Tropfen verdichten. Später entweichen mehr weisse Dämpfe von stark brenzlichem Geruche, ganz dem ähnlich, welcher sich bei der trocknen Destillation des Wachses entwickelt. Das Destillat besteht aus einigen Tropfen wässriger, sauer reagirender Flüssigkeit und einer ziemlich bedeutenden Menge gelbrother, butterartiger Masse, vom Geruche des Wachsöls.

Bei der Destillation mit Wasser aus dem Chlorcalciumbade erhält man ein den Geruch des Lactucariums in sehr hohem Grade besitzendes Destillat von etwas trübem Ansehen und mit schwacher Andeutung einer Oelhaut.

Die chemische Untersuchung wurde wie gewöhnlich durch successive Ausziehung mit Aether, Weingeist, W., Essigs. und Kalilauge ausgeführt. Zuletzt blieb Pflanzenfaser, aus der Terpentinöl nichts mehr aufnahm.

Das ätherische Extract war wachsartig. Man kochte es 6—8mal mit W. aus, bis das W. nicht mehr bitter schmeckte. Dabei blieb nur Lattichfett, z. Th. leicht, z. Th. schwer in Aether löslich, zurück. Die wässr. Flüss. wurden etwas eingeengt und mit Bleizucker gefällt. Durch Zersetzung des N. erhielt man eine Flüss., welche beim Abdampfen ein braunes Extract

lieferte. Dieses Extract bestand aus in Aether löslicher, wachsartiger Masse, einem in Wasser löslichen sauren Antheile, aus dem sich durch Bleizucker Lactucasäure (= Oxalsäure) und etwas braune humusartige S. fällen liess, (während die Lösung noch das in Aether lösliche Lactucin und Spuren brauner S. und brauner bas. Substanz enthielt) und einem in W. unlöslichen Theile, welcher aus der in Ammoniak löslichen humusartigen S. und der in Ammoniak unlöslichen braunen basischen Substanz bestand. — Das Schwefelblei hatte ausser Antheilen von Lactucin und beiden braunen Substanzen noch zwei Harze, ein grünlichgelbes, kratzendes, in Alkohol und Aether lösliches, und ein gelbrothes, geschmackloses, nur in Alkohol lösliches, mit niedergerissen. — Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüss. enthielt einen in W. löslichen Antheil, aus welchem Bleiessig etwas Lactucin, gelbrothes Harz, braune Säure und Spuren von Gummi gelöst blieben. Der in W. unlösliche Theil bestand nur aus in Alkohol löslicher brauner bas. Substanz und in Alkohol unlöslicher brauner Säure.

In dem weingeistigen Extracte des Lactucariums wurde durch ähnliche Behandlung wie des ätherischen Auszugs aufgefunden: Lactucin, gelbrothes Harz, grünlichgelbes Harz, braune basische Substanz, braune humusartige Säure, Klees., Aepfels., Schleimzucker, Gummi und Kali.

Das wässr. Extract enthielt: Lactucin gelbrothes Harz, grünlichgelbes kratzendes Harz, braune basische Substanz, braune humusartige Säure, Kleesäure, Citronensäure, Aepfels., Salpeters., Kali, Kalk, Magnesia, Gummi, kryst. gemeinen Zucker und Schleimzucker.

Der essigs. Auszug enthielt ausser Spuren von Pflanzeneiweiss, etwas Kleesäure, braune Materien, Kali, Magnesia und Gummi.

Der erste alkalische Auszug des Lactucariums enthielt braune Materien und Pflanzeneiweiss, der zweite ebenfalls die braunen Materien, Pectiksäure und verseiftes Lattichfett.

Destillationsversuche. Durch Destillation mit W. erhielt man opalisirende, betäubend riechende, schwach narkotisch wirkende Destillate. Bei Destillation von 1 Unze Lactucarium mit 4 Unzen W., Sättigung des Destillats mit Glaubersalz, abermalige Destillation und Leitung der Dämpfe durch Chlorcalcium gelang es auch, ein milchiges Destillat, mit deutlichen Spuren von Oel zu erhalten. Durch Destill. mit etwas Aetzlauge erhielt man ein Destillat, welches noch deutlicher nach Mohnsaft roch, als das Lactucarium selbst.

Das Lactucarium enthält also: Aeth. Oel, in Aether leicht lösliches Lattichfett, desgl. schwer lösliches, gelbrothes, geschmackloses Harz, grünlichgelbes kratzendes Harz, Zucker, Schleimzucker,

Gummi, Pectin, braune Säure, braune bas. Substanz*, Eiweiss, Lactucin, Lactucasäure (Oxalsäure) **, Citronens., Aepfels., Salpeters., Kali, Kalk und Magnesia.

Die Eigenschaften der oben angeführten besondern Stoffe sind folgende:

Lattichfett. Das in Aether leicht lösliche ist gelblichweiss, leicht zu weissem Pulver zerreiblich, von starkem Lactucariumgeruch, aber geschmacklos. Schmilzt erst bei 100° R., entwickelt dann eigenthümlich aromatisch riechende Dämpfe, die sich leicht entzünden und mit weisser, nicht russender Flamme brennen; später wird die Flamme röthlich und stark russend. In W. ist es unlöslich, in Weingeist fast gar nicht löslich. Aether löst $\frac{2}{3}$ seines Gewichts; die in der Kälte gesättigte ätherische Lösung erstarrt beim freiwilligen Verdunsten zu einer talgartigen Masse, aus welcher der übrige Aether erst beim Erwärmen oder längeren Stehen entweicht. Das in Aether wenig lösliche Lattichfett bildet eine schmutzig weisse, zerreibliche, stark nach Lactucarium riechende und schmeckende Masse. Klebt beim Kauen nicht an die Zähne, schmilzt bei 60° R. und entwickelt beim stärkeren Erhitzen eigenthümlich riechende, leicht entzündliche Dämpfe. Was man in früheren Analysen als Caoutchouc aufführte, war dieses in Aether schwer lösliche Lattichfett.

Gelbrothes geschmackloses Harz. Zerreibliche, ziemlich leicht schmelzbare, in Alkohol leicht, in Säuren schwer, in Aether unlösliche Masse. Dieses Harz vertritt häufig die Stelle der braunen bas. Substanz und ist vorzüglich in dem Schwefelblei, mit Lactucin verbunden, enthalten.

Grünlich gelbes kratzendes Harz. Bei gewöhnlicher Temper. fest, zerreibiich, leicht schmelzbar, in Alkohol und Aether leicht löslich, denselben einen ekelhaft kratzenden Geschmack ertheilend. In Essigs. mit grünlichgelber Farbe vollständig löslich, durch Ammoniak daraus in weissen Flocken fällbar. Färbt sich mit Ammoniak pfirsich-blühtroth.

Braune humusartige Säure. Glänzend braune, geruch- und geschmacklose Masse; in Wasser, absol. Alkohol, Aether und Säuren unlösl., in schwachem Weingeist etwas löslich, besonders wenn noch braune, bas. Substanz vorhanden ist; mit Alkalien leicht zu einer neutralen Lösung verbindbar, aus welcher sie durch Säuren und Metallsalze in braunen Flocken gefällt wird. Schmilzt beim Erhitzen unvollkommen und verbrennt lebhaft.

Braune bas. Substanz. Zimmtfarbenes, geruch- und geschmackloses, beim Erhitzen unvollkommen schmelzendes Pulver; in Weingeist und Säuren leicht löslich, dagegen nicht in W., Aether und Alkalien.

---

* Diese beiden scheinen mit den von Probst mehrmals aufgefundenen Stoffen übereinzukommen. *Die Red.*

** Wie die Reactionen unzweifelhaft erwiesen. *Die Red.*

Die beiden letztgenannten Stoffe treten fast immer verbunden auf und bilden ein Gemisch, welches zwar nicht für sich, aber durch Vermittlung anderer organischer Stoffe in W. und Weingeist löslich ist und als das färbende Princip des Lactucariums und der daraus erhaltenen Auszüge zu betrachten ist.

Lactucin. Diess erhält man am besten auf folgendem Wege: Das möglichst fein zerriebene Lactucarium wird mit einem Gemische von Weingeist und $\frac{1}{5}\frac{1}{0}$ conc. Essig so lange unter gelindem Erwärmen ausgezogen, als noch eine bittere Tinctur erhalten wird. Man mischt sämmtliche Auszüge mit gleich viel Wasser, damit die löslichen Harze vollständiger durch Bleioxyd niederfallen und setzt so lange Bleiessig zu, als ein Niederschlag entsteht, welchen man mit schwachem, mit wenig Essigs. versetztem Weingeist auswäscht. Sämmtliches Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, und die Flüssigkeit möglichst schnell bei 45 — 50° R. zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Extract ist braungelb und sehr bitter schmeckend. Es enthält ausser Lactucin noch braune bas. Substanz, etwas humusartige Säure, Spuren von Gummi, Zucker und Kalisalzen. Um hieraus das Lactucin möglichst rein zu erhalten, kann man das Extract sogleich mit Aether ausziehen, bei dessen freiwilligem Verdampfen man eine gelbe deutlich krystallinische Masse erhält. Durch nochmaliges Lösen in schwachem Weingeist, Verdunsten zur Trockne und Wiederaufnahme in Aether erhält man schwach gelb gefärbte, krystall. Gruppen von reinem Lactucin. Vortheilhafter noch behandelt man das Extract sogleich mit absol. Weingeist, verdampft und behandelt den Rückstand mit Aether, so lange dieser noch einen bittern Geschmack annimmt. Beim Verdunsten desselben bleibt reines Lactucin.

Es setzt sich beim freiwilligen Verdampfen der ätherischen Auflösung in schwach gelb gefärbten, unter der Loupe als verworrene Nadeln erkennbaren Kryställchen ab. Beim schnelleren Verdampfen erhält man es als gelbliches, körniges, zwischen den Fingern etwas klebendes Pulver. Es ist geruchlos, von stark und anhaltend bitterm Geschmack. Schmilzt leicht zu einer braunen Masse und entwickelt widerlich riechende Dämpfe. Bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es 60—80 Th. Wasser zur Lösung, in der Wärme weniger. Das reine Lactucin lässt sich aus der wässerigen Lösung durch Verdampfen bei ziemlich hohen Wärmegraden wiedergewinnen, das unreine erleidet über 50° R. eine Zersetzung, wodurch es schmierig und braun wird und seine Bitterkeit verliert. In Weingeist ist es leicht löslich, weniger in Aether; die Lösungen schmecken sehr bitter, dem frischen Milchsafte ähnlich, reagiren weder sauer noch alkalisch.

Zu den Säuren hat das Lactucin wenig Affinität. Concentrirte wäss-

rige Salzsäure färbt es braun und verwandelt es in eine harzige geschmacklose Masse, sehr verdünnte Säure löst es unverändert auf. Salpetersäure von 1,20 wirkt nicht zersetzend darauf ein; eine Säure von 1,48 verwandelt es in ein braunes geschmackloses Harz. Concentrirte Schwefelsäure färbt es sogleich braun. In Essigsäure ist es löslicher als in Wasser; wässeriges Ammoniak wirkt auf reines Lactucin nur wenig lösend, das unreine wird davon braun gefärbt und bei längerer Einwirkung in ein geschmackloses braunes Pulver verwandelt. Beim Erhitzen und Glühen mit Aetzkali entweichen Dämpfe, in welchen kein Ammoniak zu entdecken war. Die concentrirte wässerige Lösung des Lactucins wird durch kein Reagens gefällt.

Buchner's Lactucin enthielt, neben dem eigentlichen Lactucin, kleine Mengen von Lattichfett, von grünlich gelbem Harz, und grössere von gelbrothem Harz, brauner basischer Substanz, humusartiger Säure, Kleesäure, Gummi, Zucker und Kali. *(Ann. d. Pharm. XXXII. p. 85—101).*

Kleinere Mittheilungen.

Analyse einer gesunden menschlichen Milz und eines Milzsteines von Steffano Grandoni. In der gesunden Milzsubstanz fand der Verf.: 90,24 Wasser, 3,26 coagul. Eiweiss (Faserstoff?), 2,5 phosphorhaltiges Fett, 2,7 Fleischextract, 0,5 Chlorkalium und 0,8 phosphors. Kalk, Magnesia mit etwas Eisen und Spuren von Kupfer. Ein Milzstein aus der Milz eines an Pellagra Verstorbenen bestand aus: 38 phosphors. Kalk, 12 kohlens. Kalk, 4 Chlornatrium, 6 wachsartiges Fett, 5 öliges, riechendes Fett, 4 Eiweiss, 4 Gallert, 6 Ueberzug von Schleimhaut. *(Annali univ. di medic, XCI. p. 355—367).*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Aecht schwedisches Filtrirpapier, à Buch 25 Sgr., empfehlen

Hoffmann & Eberhardt
in Berlin.

In einer Provinzial-Hauptstadt Preussens ist eine priv. Apotheke mit einer Anzahlung von 6000 Rthlr. zu verkaufen. Es gehören dazu einige Grundstücke, und werden dem Käufer annehmliche Vortheile zugesichert. Näheres durch den Apotheker A. Schmidt in Breslau.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

1. Februar 1840. № 5.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Vortheilhafte Darstellung des Acetons nach Zeise. — Acechlorplatin und seine Zersetzungsprodukte durch Hitze und Wasser von Dems. — Extractbereitung von Mohr.

Kl. Mitth. Granatin. — Aetherisches Oel der Cicutawurzel. — Emetisches Weichharz aus der Wurzelrinde von *Sambucus nigra.*

Vortheilhafte Darstellung des Acetons nach Zeise.

Die Verf. fand die Darstellung des Acetons aus Bleizucker und Kalk sehr empfehlenswerth. Für das beste Verhältniss hält er 1 Th. gewöhnlichen gebrannten (nicht gelöschten) Kalk auf 2 Th. krystallisirten Bleizucker. Beide müssen wohl gepulvert und sorgfältig vermengt werden. Kurz nach der Vermengung löscht sich gewöhnlich der Kalk durch das Krystallwasser unter Wärme-Entwicklung und ziemlich starker Bewegung in der Masse; allein ohne Verlust an Aceton. Das Gemenge kann während dieser Selbst-Erwärmung in ein Destillationsgefäss gebracht werden, da nach der Löschung die Einfüllung langwieriger und weniger leicht ist. Durch Anwendung von zuvor gelöschtem Kalk diese Wirkung zu vermeiden, ist nicht vortheilhaft, weil man dann, um nicht das Produkt zu wasserhaltig zu bekommen, den Bleizucker zuvor entwässern müsste. Die bekannten eisernen Flaschen, worin Quecksilber versandt wird, sind sehr geschickt zu dieser Destillation; man kann darin die Arbeit mit 4 Pfund Bleizucker vornehmen. Die Flasche legt man fast horizontal in den Ofen, doch mit der Mündung etwas aufwärts; in diese schraubt man ein kurzes, etwas herabgebogenes Eisenrohr, verkittet dessen Fuge mit einem mit W. zu einem Teig angeführten Gemenge von 2 Th. Kalk, 1 Th. Sand und etwas Kochsalz, setzt daran ein langes, weites, mit einem Ende gegen das Eisenrohr aufwärts gebogenes Glasrohr, umgeben von einer blechernen Kühlröhre, in der man einen eben aufsteigenden Strom kalten Wassers unterhält und lässt das Glas-

rohr in eine ganz mit Eis umgebene Vorlage gehen. Die Hitze wird langsam verstärkt, erst am Ende bis nahe zum Glühen. Das rohe Destillat ist ein Gemenge von Aceton, Wasser und (doch in ziemlich geringer Menge) zwei ölartigen, weniger als Aceton flüchtigen, Körpern, von denen der eine vermuthlich KANE'S Dumasin ist.

Daraus wird das reine Aceton ausgeschieden, indem man es mit etwas Chlorcalcium zusammenschüttelt und darauf das Ganze auf einem Wasserbade destillirt, bis selbst beim Kochen des Wassers nichts mehr übergeht. Auf der zurückgebliebenen Lösung von Chlorcalcium schwimmt dann ein Theil jenes Gemenges wie ein ölartiger Körper. Aber auch das Destillat enthält einen Theil davon und überdiess noch etwas Wasser. Zur vollen Reinigung lässt man es noch einige Tage mit einer grossen Menge grob gestossenen Chlorcalciums unter bisweiligem Umschütteln stehen, giesst es ab und unterwirft es darauf für sich abermals einer Destillation auf dem Wasserbade, wobei man die ersten drei Viertel für sich auffängt, die gewöhnlich vollkommen reines Aceton sind und darauf ungefähr die Hälfte des Restes, die meistens so viel von dem ölartigen Körper enthält, dass sie mit Wasser eine schwache Trübung giebt und daher nöthigenfalls abermals rectificirt werden muss. — Aus dem Rückstand scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine ziemlich bedeutende Menge des ölartigen Körpers. — Von 8 Pfund Bleizucker erhält man auf diese Weise 20 bis 22 Loth vollkommen reinen Acetons. *(POGG. Ann. Ergänz. I. p. 157 — 159)*

Ueber Acechlorplatin und seine Zersetzungsprodukte durch Hitze und Wasser von ZEISE.

Bereits S. 43 des vorigen Jahrg. ist eine vorläufige Mittheilung des Verf. über die Einwirk. des Platinchlorids auf Aceton gegeben worden. Vorliegende Arbeit enthält nun eine speciellere Ausführung des auf den früher Metacechlorplatin, jetzt aber Acechlorplatin genannten Körper und einige seiner Zersetzungsprodukte Bezug habenden. Vorher ist indessen Einiges im Allgemeinen über die Erscheinungen bei Einwirkung von Platinchlorid auf Aceton nachzutragen:

Reines und wohlgetrocknetes Platinchlorid löst sich in wasserfreiem Aceton schnell und reichlich unter merkbarer Wärmeentwicklung. Die Auflösung, die zuerst eine röthlichbraune Farbe hat, wird ziemlich bald schwarzbraun und so stark gefärbt, dass sie selbst bei etwa 12 Th. Aceton gegen 1 Th. Chlorid undurchsichtig erscheint.

Man unterwarf eine Auflösung von 1 Th. Chlorid in ungefähr 10 Th. Aceton einer Destillation bis zur Syrupsdicke. Das Destillat, welches reich

an Salzsäure war, goss man zurück, setzte etwas Aceton hinzu und wiederholte die Destillation bis zu demselben Punkt. Gasentwicklung fand nicht statt.

Man setzte nun Wasser zu dem Rückstand. Dabei blieb der grösste Theil der Masse ungelöst als ein schwarzbrauner theerartiger Körper, während sich etwas mit röthlichbrauner Farbe auflöste. Als diese Auflösung im klar filtrirten Zustand 10 bis 12 Minuten gestanden hatte, trübte sie sich stark und setzte bald darauf einen gelben, deutlich krystallinischen, aber doch fast pulverförmigen Körper (Acechlorplatin) ab.

Die schwarzbraune theerartige Masse war, nach Auswaschung mit frischem Wasser, so lange diess noch Farbe annahm, pech- oder harzartig, bei einer Temperatur, etwas über der der gewöhnlichen, weich und so zäh, dass sie sich zu langen dünnen Fäden ausziehen liess; dagegen bei einer Temperatur, etwas unter der gewöhnlichen, spröde und von fettglänzendem Bruch (Platinharz).

Das Destillat, welches reich an Salzsäure war, hatte einen Geruch, der die Gegenwart von nicht bloss unverändertem Aceton, sondern auch von mindestens Einem andern Stoff verrieth.

Die wässrige Flüssigkeit, erhalten bei der erwähnten Behandlung der zur Syrupsdicke eindestillirten Platinauflösung (der rohen Mutterlauge) mit Wasser, gab, nach abermaliger Abfiltration von dem Acechlorplatin, welches sich im Laufe eines etwa 30stündigen Stehens (fast gleichgültig, ob in einem offenen oder verschlossenen Gefässe) ausgeschieden hatte, etwas mehr Acechlorplatin; und auch diese Ausscheidung setzte sich mehre Tage lang fort. Allein diese spätern Portionen wurden stets von mehr und mehr dunkelbrauner Farbe erhalten.

Nachdem die rohe Mutterlauge beim Stehenlassen unter gewöhnlichen Umständen nichts mehr mit braungelber Farbe gab, wurde sie im Vacuo über Schwefels. und Kalihydrat eingedampft und dadurch endlich eine an Salzsäure sehr reiche syrupsdicke braune Masse erhalten, welche, mit W. angerührt, abermals eine Portion Platinharz gab, nebst einer braungelben Lösung, die gleich der ursprünglichen, beim Stehen Acechlorplatin absetzte, aber gewöhnlich mit braungelber Farbe. Oft glückt es nicht recht, diese Portion schlechthin durch die angeführte Behandlung mit Aceton zu reinigen; dann aber kann die Reinigung auf die Weise geschehen, dass man sie erst in jenem salzsäurehaltigen Destillat von der Destillation der Platinlösung auflöst, darauf Wasser zusetzt, das auch hier, aber nur in geringer Menge ausgeschiedene Platinharz durch Filtration absondert und die Lösung hinstellt; man erhält dann nicht selten das Acechlorplatin mit so geringer Einmengung vom Braunen, dass man die Umkrystallisirung fast unterlassen kann. — Diese Behand-

lung kann auch nicht selten mit Vortheil angewandt werden, wenn ein Theil Acechlorplatin, mehr oder weniger verunreinigt mit Platinharz, sich auf dem Filter ausgeschieden hat.

Acechlorplatin. Wir tragen hier nur die vom Verf. angegebene kürzeste Bereitungsart, diejenigen Eigenschaften, welche in unserer frühern Mittheilung (die wir deshalb zu vergleichen bitten) nicht angegeben waren, und die Analyse nach.

Platinchlorid und Aceton geben Acechlorplatin auch ohne Zutritt von Wasser, und man kann es ohne Hülfe von Wärme erhalten, wenn man beachtet, das Chlorid zuerst mit nur so viel Aceton anzureiben, dass daraus eine breiartige Masse entsteht und darauf in einer wohl verstöpselten Flasche (mit weiter Oeffnung und eingeriebenem Stöpsel) 30 bis 40 Stunden stehen zu lassen. Beim Anreiben stellt sich in der Masse bald eine ziemlich starke Selbsterwärmung ein, und es entwickelt sich ein Stoff, der die Augen stark reizt; auch merkt man bald am Geruch die Bildung von Salzs. in grosser Menge. Die schwarzbraune, anfangs gleichförmige, aber dickflüssige Masse nimmt im Laufe von etwa 24 Stunden eine grützartige Beschaffenheit an, während sich, besonders am Boden der Flasche, eine braune krystallinische Masse absetzt. — Wenn diese, nach Abgiessung des noch Flüssigen, auf einem Filter mit Aceton in kleinen Portionen ausgewaschen wird, so geht die Farbe beim Fortwaschen des braunen Stoffs allmälig in Gelb über. Die abgegossene Mutterlauge giebt oft, nach 24stündigem Stehen in einer zugepfropften Flasche, noch eine Portion krystallinischen, braungefärbten Acechlorplatins, die, beim Auswaschen mit Aceton ziemlich leicht mit gelber Farbe erhalten wird. In dieser zweiten Mutterlauge ist noch eine Portion, die nicht zum Auskrystallisiren gebracht werden kann. Diese erhält man am besten auf die Weise, dass man die Lösung durch Destillation eindampft; bis sie die Steife eines dicken Syrups hat, schnell in eine Abdampfschale giesst, mit etwas Aceton ausspült und nun das Ganze neben Schwefelsäure und Kalihydrat unter die Glocke einer Luftpumpe bringt, wo man es nun in einer allmälig mehr und mehr verdünnten Luft stehen lässt, bis Alles eine feste, firnissartige, spröde Masse geworden ist. Bringt man nun diese, gepulvert mit Aceton zu einem mässig dicken Brei angerührt, auf ein Filtrum, so bleibt, nach gehöriger Auswaschung mit Aceton, Acechlorplatin mit rein gelber Farbe zurück. — Die bei diesen Auswaschungen erhaltene schwarzbraune Flüssigkeit giebt ebenfalls nach Eindampfen durch Destillation fast bis zur Trockne eine Masse, aus der man durch passende Auswaschung mit Aceton, eine Portion ziemlich reinen Acechlorplatin erhalten kann.

Da aber ausser dem Acechlorplatin und dem in Aceton noch löslicheren schwarzbraunen Körper, auch in geringer Menge ein in säurefreiem Aceton

unlöslicher Stoff entsteht, so muss man das durch Auswaschen gereinigte Acechlorplatin mit Aceton warm digeriren (am besten in einem langhalsigen Kolben auf dem Wasserbade und unter öfterer Bewegung) und darauf die gesättigte Auflösung heiss filtriren, in eine Flasche mit weiter Mündung, versehen mit einem Glasstöpsel; beim Erkalten schiesst das Acechlorplatin vollkommen rein an.

Das Acechlorplatin ist im wohlgetrockneten Zustand ohne Geruch und von metallischem, herbem Geschmack. In eine Lichtflamme gebracht verbrennt es mit etwas grünlicher Flamme und hinterlässt metallisches Platin. Es lässt sich im Oelbade bis 195° erwärmen, ohne durch Geruch oder Farbe Zeichen von Zersetzung zu geben; bei etwa 200° (genau, wie es scheint, 203°) beginnt es sich zu schwärzen und einen säuerlich erstickenden Geruch zu geben. Bei 225° wird es unter Entwicklung von Gas und Dampf von einem sauren, aber zugleich eigenthümlichen Geruch, in einen schwarzen Körper verwandelt; nach und nach bis etwas über 300° erhitzt, schien es keinen Geruch mehr zu geben, nur bei darauf folgender Erhitzung im offenen Feuer bis zum Glühen kam nur noch eine Zeitlang ein saurer Geruch zum Vorschein. Der Rückstand ist gleichmässig schwarz und zeigt selbst unter dem Vergrösserungsglas keine Einmengung von metallischem Platin. Bringt man die stark erhitzte Masse schnell an freie Luft, so geräth sie in Brand und verglimmt zunderartig zu metallischem Platin.

Am reichlichsten und mit gelber Farbe wird das Acechlorplatin vom Aceton gelöst; doch löst 1 Th. Aceton bei gewöhnlicher Temperatur kaum über $\frac{1}{3}$ und nur etwas mehr bei höherer. Bevor Wasser hinzukommt, reagirt die Lösung nicht sauer. Bei Erwärmung des Ac. mit Kalilauge oder mit Baryt oder Kalk auf trocknem oder nassem Wege, so wie mit Ammoniak, als Gas oder wässrige Auflösung mit Alkohol, mit Aceton zeigen sich Erscheinungen, die späterhin angeführt werden sollen. Lässt man eine Lösung von Acechlorplatin in Aceton in einem zugepfropften Glase mit Kupferdrehspänen stehen, so überziehen sich diese innerhalb 6 bis 8 Stunden mit einer dicken Lage eines schwarzbraunen Körpers; bei Zusatz von noch so wenig Salzsäure geschieht diess in wenig Augenblicken und mit Gasentwicklung. Auch mit Quecksilber geschieht die Reduction, und damit erhält man anfangs ein weisses Amalgam, aber nach etwas längerem Stehenlassen scheidet sich ein schwarzes Pulver ab und das Quecksilber zeigt sich nun zum Theil wieder in seinem flüssigen Zustand. Phosphor, in eine gesättigte Lösung des Acechlorplatins und Acetons gebracht, läuft sogleich schwarzbraun an und die gelbe Flüssigkeit wird schnell mehr und mehr dunkelbraun. Im Laufe von etwa einer halben Stunde wird sie schwarzbraun und setzt darauf

in grosser Menge einen röthlichbraunen schlammartigen Körper ab, während die Flüssigkeit sich fast entfärbt.

Setzt man zu einer Lösung des Acechlorplatins in Aceton ein Gemenge von Aceton und salpeters. Silberoxyd in Wasser, so erhält man einen sehr reichlichen gelben Niederschlag; allein in einigen Minuten wird das Ganze schwarzbraun, selbst bei langem Stehen bleibt es trübe. — Starke Salpeters. zur Acechlorplatinlösung gesetzt bewirkt keine Veränderung.

Das Acechlorplatin ist wasserfrei. Platin und Chlor wurden durch Erhitzung mit kohlens. Natron u. s. w., die übrigen Bestandtheile durch Elementaranalyse (z. Th. blos mit Kupferoxyd, z. Th. mit chroms. Bleioxyd) bestimmt. Man erhielt so:

Pt	53,2338	53,594	53,937	1 =	1233,260	53,6920
Cl	19,1010			2 =	442,650	19,2710
C	19,6300	19,221		6 =	458,622	19,6660
H	2,8553	2,941		10 =	62,398	2,7166
O				1 =	100,000	4,3537
					2296,930	100,0000

Also auf den ersten Anblick eine Verbindung von Kane's Mesityloxyd mit $Pt\,Cl_2$. Diess würde allerdings von der Zusammensetzungsart der unter gleichen Umständen aus Alkohol entstehenden Verbindung sehr abweichen; aber in der That ist auch der Process ein anderer, denn während sich dort stets gleichzeitig Aldehyd bildet, scheint hier kein Mesitaldehyd ($C_6\,H_8\,O_2$) gebildet zu werden. Der Verf. zieht es indessen doch vor, das Aceton als Hydrat von $C_3\,H_4$, demnach also das Acechlorplatin als $(Pt\,Cl_2 + C_3\,H_4) + (C_3\,H_4 + H_2\,O)$ anzusehen.

Platincarburet. Bei ungefähr 200° wird, wie schon angeführt, das Acechlorplatin zersetzt. Bei 215° begann in einem Versuch mittelst eines pneumatischen Destillirapparats eine schwache Gasentwicklung; bei 240° war die Gasentwicklung ziemlich lebhaft und dabei ging eine braungefärbte Flüssigkeit über. Diese blieb bei einer ziemlich langsam bis 275° steigenden Hitze sanft; ein paar Mal zeigte sich im Apparat eine, als ätherartige Streifen herabfliessende farblose Flüssigkeit. Bei 300° war die Erzeugung von Gas und der braunen Flüssigkeit sehr reichlich. Endlich ward bei diesem Wärmegrad im Oelbade, wovon hier überall die Wärmegrade gelten, sowohl die Gasentwicklung als die Bildung der Flüssigkeit höchst unbedeutend. Nun wurde der Apparat im Sandbade einer bis zum Glühen steigenden Hitze ausgesetzt. Die Gasentwicklung ward dabei wieder lebhaft, und es erschien im Laufe dieser letzten Behandlung vollkommen so viel Gas, als bei der Behandlung im Bade; die Erzeugung der Flüssigkeit war dagegen in dieser Periode weit geringer. Als endlich auch die Gasentwicklung bei lebhafter

Glühhitze aufhörte, ward diese abgebrochen. Der Rückstand kam nicht eher an die Luft, als bis er vollständig erkaltet war.

Das braune Destillat, welches so reich an Salzsäure war, dass es sogar stark an der Luft rauchte, gab beim Schütteln mit W. einen öligen Körper, der auf dem wässrigen schwamm. Er besass einen harzigen, aber zugleich ätherischen Geruch. Das Volum dieser ausgeschiedenen Flüssigkeit war bedeutend geringer als das der, aus welcher sie entstand. — Das Gas war ein Gemenge von vieler Salzsäure und einem brennbaren Gase, wahrscheinlich leichtem Kohlenwasserstoff; überdiess fand sich eine Spur von Kohlensäure. — Der Rückstand war schwarz, zusammengesintert und ohne die geringste Spur von eingemengtem, metallischem Platin. Es zeigte sich bald, dass er nur Kohlenstoff und Platin enthielt; und die Langsamkeit, mit der er an der Luft verbrannte, deutete schon darauf, dass er kein blosses Gemenge dieser Stoffe war. Es ist ein wahres Carburet von Platin.

100 Th. Acechlorplatin geben 60,708 — 60,017 dieser Verbindung, in welcher durch Zersetzung mit Königswasser 12,29 C nachgewiesen wurde; sie ist also = PtC_2 (88,971 Pt, 11,029 C).

Auch beim Glühen mit Kalkhydrat in einer Retorte giebt das Acechlorplatin einen Rückstand von Kohlenplatin. Das Destillat dabei scheint Aceton zu enthalten, aber überdiess einen andern Stoff. Wenn die Masse bei steigender Hitze aufgehört hat, eine tropfbare Flüssigkeit zu liefern, giebt sie bei fortgesetzter Erhitzung noch lange ein brennbares Gas; ein Verhalten, das ebenfalls mit jener angenommenen Zusammensetzung übereinstimmt.

Aceplatinoxydul. Bei Zersetzung des Acechlorplatins mittelst Kochen blos mit Wasser wird ein kohlschwarzer pulverförmiger Körper erhalten, der wenigstens analog ist mit dem, welcher bei Behandlung des Platinchlorürs mit Alkohol entsteht.

Gleich wie jener verbrennt er bei einiger Erhitzung mit heftigem Knistern. Die Entzündung erfolgt sogar, wenn man, nachdem er im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet worden, schnell Luft in die Glocke lässt. In Luft auf passende Weise mit Alkohol in Berührung gebracht (z. B. in einem Häufchen auf Papier gelegt, befeuchtet mit Alkohol) brennt er auf gleiche Weise ab und setzt gewöhnlich den Alkohol in Brand; reines Aceton oder Aether giebt diese Wirkung nicht. Mit Aceton gab er, zwar nicht sogleich, aber nach 24stündigem Stehen, eine etwas braun gefärbte Flüssigkeit, obschon sich nur wenig aufgelöst haben konnte. Conc. Salzsäure gab beim Stehen damit und bei Digestion eine röthlichbraune Flüss., aber das Pulver war nicht ganz unlöslich darin. Salpetersäure wirkte nicht lebhaft darauf. Selbst nach langer Digestion mit Königswasser blieb ein Theil mit gelber Farbe ungelöst, während ein Theil sich mit derselben Farbe löste.

3,8415 Grm. Acechlorplatin wurden mit W. angerieben und zugleich mit mehr desselben (im Ganzen etwa 40 Th. Wasser gegen 1 Th. Salz) in einen langhalsigen Kolben gebracht; etwas löste sich mit gelber Farbe, aber schon nach einer halben Stunde begann die Lösung einen Stich ins Braune anzunehmen. Am Tage darauf war sie stark braun, und selbst von dem Ungelösten hatte Etwas eine bräunliche Farbe angenommen. Nun wurde der Kolben durch ein Destillationsrohr mit einer Vorlage, die ein Ableitungsrohr hatte, verbunden und im Chlorcalciumbade erhitzt. Bei beginnendem Kochen der Flüssigkeit hatte fast Alles eine schwarze Farbe angenommen, und bei Fortsetzung desselben nahm auch das Ungelöste eine schwarzbraune Farbe an. Es zeigte sich kein sonderliches Schäumen und eine Gasentwicklung konnte nicht recht deutlich beobachtet werden. Einige Zeit behielt die über dem Ersten stehende Lösung eine braune, aber nicht starke Farbe; als aber das Kochen nach paarmaligem Zusatz neuer Portionen Wasser hinreichend fortgesetzt und einmal fast bis zum Eintrocknen getrieben ward, war die obenstehende Flüssigkeit ganz farblos und klar; das, was sich von dem starren Körper etwa an das Glas geheftet hatte, wurde abgelöst und gehörig in der Flüssigkeit vertheilt und wieder einige Zeit damit gekocht. Die zuletzt über dem kohlschwarzen Pulver stehende Flüssigkeit gab beim Eindampfen einen sehr geringen Rückstand. Dieser ward dem übrigen Starren hinzugefügt.

Das saure farblose Destillat hatte einen acetonartigen, aber zugleich, wie es schien, einen eigenthümlichen Geruch. Die zuerst erhaltene Portion wurde beim Hinstellen etwas milchig. Aber da das Ganze, das natürlich sehr wasserhaltig war, zu wenig für eine befriedigende Untersuchung betrug, blieb es unbenutzt.

Das schwarze pulverförmige Produkt wurde auf einem gewogenen Filter mit siedendheissem Wasser ausgesüsst, bis das Durchlaufende keine Spur von saurer Reaction mehr zeigte. Es wurde nun im Vacuo über Schwefels. getrocknet und darauf die Luft vorsichtig hineingelassen. — Das so erhaltene Aceplatinoxydul wog 2,23 Grm., was auf 100 Th. Acechlorplatin macht: 58,05.

Ein zweiter Versuch gab 58,658.

Da nun in 100 Th. Acechlorplatin an Platin 53,692 sind, so erhält man für 100 Th. Aceplatinoxydul 92,01 Platin.

Wahrscheinlich derselbe Stoff ist es, den man in reichlicher Menge erhält, wenn man den oben angeführten wässrigen Auszug von Platinharz, nachdem er Acechlorplatin gegeben, einer Erhitzung aussetzt.

Wenn nämlich die dunkelbraune Flüssigkeit in einem Destillirapparat erhitzt wird, so tritt bald ein lebhaftes Brausen und Schäumen in der Masse

ein, während eine salzsäurehaltige Flüssigkeit übergeht, die, ausser unverändertem Aceton, wenigstens einen besondern Stoff enthält; eigentliche Gasentwicklung hat der Verf. dabei nicht beobachten können. Nach kurzer Zeit hatte sich ein schwarzer pulverförmiger Körper in grosser Menge abgeschieden, und nachdem beinahe die Hälfte der Flüssigkeit übergetrieben worden, war der Rest gewöhnlich farblos. Der abgeschiedene, wohl ausgewaschene und getrocknete Körper verhielt sich bei Erhitzung und gegen Alkohol u. s. w. ganz wie jener, der bei Behandlung des reinen Acechlorplatins mit W. erhalten wird. Nur ist zu bemerken, dass man ihn auf diese Weise leicht mit etwas metallischen Platins verunreinigt erhält. *(Pogg. Ann. Ergänz. I. p. 159 — 181).*

Ueber Extractbereitung von Mohr.

Wir geben im Folgenden möglichst abgekürzt die vom Verf. publicirten Motive zu den in der *Pharm. universalis* aufgenommenen Vorschriften über Extractbereitung.

Mohr erklärt sich zuvörderst im Allgemeinen gegen die Decoctionsmethode aus dem für sich allein völlig zureichenden Grunde, dass es bei ihr unmöglich ist, Auszüge zu erhalten, die nicht ganz unnöthigen Flüssigkeitsüberschuss enthalten — wenn man anders vor dem Anbrennen sicher sein will. Ganz unpassend ist es, für jede Substanz gleiche Wassermengen vorzuschreiben, wie die *Ph. Bor.*; man nehme nur so viel, als zum gehörigen Einteigen nöthig ist; von Mangel an Flüssigkeit in Bezug auf die zu lösenden Substanzen kann gar nicht die Rede sein. Glücklicherweise giebt es nicht viele Stoffe, welche nicht schon durch Infusion genügend erschöpft würden.

Schwieriger ist zu unterscheiden, ob das Giesse'sche Infusionsverfahren (wie es auch in der *Ph. Bor.* recipirt ist) oder die Deplacementsmethode den Vorzug verdiene. Der Verf. erklärt sich im Allgemeinen (für Wasser, Weingeist und Aether) für das erstere.

Ersteres nämlich erlaubt im Allgemeinen die Erschöpfung der Pflanze mit geringeren Mengen des Vehikels. Nur wenn die Ausziehung einer Pflanzensubstanz fabrikmässig und in ununterbrochener Reihe statt findet, bietet das Verdrängungsverfahren grosse Vortheile dar. Allein bei pharmaceutischen Operationen sind die zu behandelnden Stoffe meistens von geringer Masse, und man kann die letzten Waschwasser nicht mehr durch Sättigung verwerthen. Dieser Nachtheil wird relativ um so bedeutender, je kleiner überhaupt die zu behandelnde Masse ist. Das Expressionsvetfahren liefert dieselben Resultate für kleine und grosse Mengen.

Die von der Auslaugung herrührenden Flüssigkeiten sind anfangs am concentrirtesten und nehmen bald an Stärke ab. Endlich werden sie sehr dünn und alle Praktiker rathen sie dann wegzuwerfen. Bei dem Auspressungsverfahren erhält man Flüssigkeiten von derselben Concentration während einer ganzen Pressung und die Beendigung der Auspressung hängt nur von der Stärke der Presse ab, hat also ein ganz bestimmtes Ziel. Da der ausgepresste Kuchen noch feucht ist, so ist natürlich noch ein Theil Flüssigkeit darin, von derselben Stärke, wie die ausgepresste ist. Diese Quantität soll die nachdrückende Flüssigkeit beim Verdrängungsverfahren viel vollständiger ausziehen. Allein dieser theoretische Vortheil wird in der Wirklichkeit durch mannigfache Uebelstände sehr verkümmert. Endlich stösst das Verdrängungswasser die Extractlösung nicht nur vor sich her, sondern es vermischt sich bedeutend damit, so dass auf die concentrirteste Brühe nicht sogleich reines Wasser, sondern viel dünne Brühe nachfliesst. Dann macht sich das W. auch die sogenannten falschen Wege. Gerade aus diesem Umstande kömmt das allmählige Dünnwerden der Flüssigkeiten. Während durch einen weiten bereits erschöpften Canal reines W. durchdringt, ist hinter und über ihm noch Extractlösung vorhanden, die langsamer nachrinnt und sich an irgend einer Stelle mit dem W. vermischt. Nun aber bieten die Fasern der Pflanzensubstanz dem Wasser immer einen grössern Widerstand dar, als die Zwischenräume, und es ereignet sich sehr häufig, dass eine durch Auslaugung vollkommen erschöpfte Substanz nach längerer Ruhe oder durch Auspressen nochmal gefärbte Flüssigkeiten ausgiebt. Die mechanische Gewalt drückt die Flüssigkeit aus Fasern heraus, in die neues Wasser von dem darin vorhandenen einzudringen verhindert wird. Zum ersten Einteigen bedarf man bei beiden Mehoden eine gleich grosse Menge Wasser; die Presse entfernt es wieder ohne weitere Verdünnung mit Zurücklassung eines kleinen Restes; die Auslaugung vermischt mit der ursprünglichen Lösungsflüssigkeit eine nicht unbeträchtliche Menge Wasser, und nöthigt uns, um zu grosse Verdünnung zu verhüten, einen Theil der Flüssigkeit aufzugeben. Um das zwecklose Durchrinnen zu verhüten, muss man die Substanz beim Verdrängungsverfahren viel sorgfältiger verkleinern, während die Presse diese Hülfe gar nicht fordert. Das Eindringen des Wassers in eine trockne Pflanzensubstanz geschieht vermöge der Capillarität auch, wenn die Pflanze nicht verkleinert ist. Gerade diese Eigenschaft setzt sich dem Verdrängen entgegen, und man war demnach immer genöthigt, durch Verkleinerung die Capillarität theilweise zu vernichten, um die Verdrängung ausführen zu können. In Betreff der Zeit erfordert auch das Verdrängungsverfahren einen weit grössern Umfang, als die Anwendung der Presse; bei dieser kann man das Abfliessen beliebig durch angebrachte Kraft beschleunigen; bei dem Auslaugen kann man dies nicht.

Die Verdrängungsmethode lässt sich bei wässrigen Extracten am leichtesten in Zuckerhutformen ausführen. Für grössere Mengen wählt man die Lumpen- oder Basterformen, welche schon ansehnliche Quantitäten Substanz bergen. Die Real'sche Presse bietet keine Vortheile für die vielen Nachtheile, welche sie begleiten. Die Kosten der Anschaffung, die Schwierigkeiten des wasserdichten Schlusses, die Umständlichkeit der Aufstellung und viele andere Quälereien sind zwar zu überwinden, aber niemals eine Empfehlung ohne überwiegende Vortheile. Nun trägt der hohe Druck zur Ausziehung gar nichts bei, denn die mit Wasser geschwellte Faser bietet, da sie demselben Drucke unterworfen ist, denselben Widerstand dar, wie bei ganz niederm Druck, weil das Wasser incompressibel ist.

Für das Expressionsverfahren, wenigstens wo es sich um grössere Quantitäten handelt, hält der Verf. eine nach dem Princip der Weinkelter construirte Extractpresse für die beste. Dieselbe hat folgende Einrichtung:

Die Presse steht auf einem starken Tische, der nur gerade so hoch ist, um eine Schüssel darunter stellen zu können. Zu beiden Seiten dieses Tisches sind je zwei vierseitige Löcher befindlich, um die senkrechten Streben aufzunehmen, auf deren obern Enden in gleicher Weise das Querholz aufgesteckt wird, in dessen Mitte die Mutter für die Pressschraube (welche von Holz und $2\frac{1}{2}$ — 3″ dick und wie gewöhnlich am Kopfe mit einem Durchsteckhobel versehen ist) ausgeschnitten ist. Es sind deshalb auf jeder Seite zwei Löcher, dass man zwischen die Streben Extractionsfässer verschiedener Grösse stellen kann. Die Streben werden oben und unten mit Keilen befestigt. Das Fass, welches auf der Mitte des Tisches steht und $1\frac{1}{2}$ — 1 Ohm fasst, wird am besten besonders dazu mit geraden Wänden construirt. Es ist natürlich oben offen. Ein Zoll hoch vom untersten Boden liegt ein durchlöcherter falscher Boden, zwischen welchem und dem untersten eine Oeffnung oder ein hölzerner Krahn angebracht ist. An die Wände des Fasses werden in der Runde 4 bis 6 Bretter gestellt, welche mit vielen Löchern durchbohrt sind und wegen ihrer ebenen Fläche mit den runden Wänden des Fasses leere Zwischenräume bilden. Durch diese fliesset die Flüssigkeit ab, nicht durch die Löcher des falschen Bodens oder die untern Löcher in den Seitenbrettern. Auf den falschen Boden breitet man grobes Sacktuch bis noch eine Strecke hoch an den Wänden aus und schüttet darauf die halbverkleinerte Substanz. Man füllt das Fass ganz damit an und giesst Wasser bis zum Einteigen auf; ist die Substanz zusammengesunken, so wirft man noch mehr davon nach und noch Wasser, bis das Fass ganz voll ist. Man bedeckt es nun mit einem hölzernen Deckel und lässt es die gehörige Zeit stehen. Man sieht leicht, dass man durch einen Hammerschlag die oberen Keile lostreiben und die Schraube und das Querholz ganz entfernen kann, so

dass man ungehindert überall hinzukommen kann. Nach der Digestion öffnet man zuerst den Krahnen und lässt die sehr gesättigte und ganz klare Flüssigkeit ablaufen. Darauf wechselt man das Auffangegefäss und setzt die Schraube in Bewegung. Eine Lage Bretter und ein dicker Klotz quer darüber gelegt vertheilen den Druck der Schraube auf die ganze Fläche gleichmässig. Man schraubt zuletzt so stark zu, als es die Körperkraft oder die Stärke des Apparates leidet. Beide erhaltenen Flüssigkeiten sind gleich concentrirt, jedoch ist die ausgepresste zuweilen etwas trüb und muss durch Absetzen oder Coliren geklärt werden. Nun entfernt man die Schraube, sticht den Kuchen mit einer hölzernen spitzen Stange auf und giesst zum zweitenmale sehr wenig Wasser auf, so dass nur eine feuchte Masse entsteht. Die übrige Behandlung ist dieselbe, wie sie immer ausgeführt wird. Ob man kaltes, lauwarmes oder siedendes Wasser anzuwenden hat, ist bei den einzelnen Extracten bemerkt. *Gentiana* und *Rheum* erfordern lauwarmes Wasser, weil sie durch siedendes zu schleimig werden. Bei beiden kann man diese Extractpresse sehr gut entbehren, und sich des ältern Verfahrens mit leinenen Säcken bedienen. — Ein dritter Aufguss verlohnt fast nie der Mühe.

Ueber das Abdampfen der Auszüge bemerkt der Verf. mit grossem Rechte Folgendes: Man dampfe grosse Quantitäten von Extractauszug nie bis zu Ende in einem Sude ab, sondern fractionire die Operation, dass man das Extract in Portionen von 3 bis 4 Pfund ganz fertig macht oder dass man einzelne Portionen bis zur Honigconsistenz reducirt, sie dann auf Seite stellt, während man eine andere Portion ebendahin bringt. Zuletzt vereinigt man sie alsdann und macht alles zusammen im Wasserbade ganz fertig. Der Grund dieses Verfahrens ist leicht einzusehen. Der Pharmaceut braucht sich nicht zu schämen, auch hier von dem denkenden Zuckerraffineur zu lernen, welcher nur 6 Zoll hoch Flüssigkeit in einem 18 Zoll hohen Gefässe versiedet und es vorzieht, alle halbe Stunde eine kleinere Kochung zu machen, als alle 2 Stunden eine 4mal grössere. Der Derosne'sche Extractabdampfungsapparat ist eigentlich nichts als eine aufs höchste getriebene Fractionirung der Abdampfung. Jedesmal rinnt nur eine kleine Menge Flüssigkeit über die dampfgeheizte Fläche und scheidet sich durch Abfliessen sogleich aus, sobald sie die gehörige Dichtigkeit nach Durchlaufung der ganzen Ebene erlangt hat. Es wäre wünschenswerth, einen ähnlichen Apparat in die gewöhnliche Praxis einführen zu können.

Die obigen Bemerkungen gelten nur ganz ins Besondere von den wässrigen Extracten. Ueber die andern Extractarten fügt der Verf. noch Folgendes bei.

Extracte aus Säften. Der Verf. schliesst sich denen an, welche die Stoerk'schen Extracte, so schöne Mittel sie auch bei ganz sorgfältiger

Darstellung sein können, ausgeschlossen wissen wollen. Die Gründe dazu sind die bekannten und Jedem einleuchtenden. Besonders wird noch darauf hingedeutet, dass die Stoerck'sche Methode aus üppig wuchernden Gartenpflanzen eben so viel Extract giebt, als aus wirklich kräftigen wilden Pflanzen; aber jenes enthält natürlich grösstentheils indifferente Stoffe.

Die Vorschrift der *Pharm. bor.* hat offenbar den Zweck, alles im Extracte zu haben, was im Wasser und im Weingeist, aber nicht zugleich in beiden löslich ist. Dadurch behalten wir Gummi, Zucker, Schleim und Chlorophyll in Menge im Extracte. Eine genaue Untersuchung des Vorganges bei der Darstellung der narkotischen Extracte hat folgende Resultate gegeben: Der frisch ausgepresste Saft einer narkotischen Pflanze ist trüb und grün von Farbe. Filtrirt man ihn durch doppeltes Papier, so läuft er sogleich hellbraun ohne Spur von grüner Farbe durch und ein grünes Satzmehl bleibt auf dem Filtrum. Kocht man diese mit Weingeist, so löst sich das grüne Harz zu einer schön grün gefärbten Flüssigkeit auf und weisse Flocken schwimmen darin herum; diese lösen sich leicht in Aetzkali und sind sogenanntes Pflanzeneiweiss. Wenn man den filtrirten klaren Saft zum Kochen erhitzt, so gerinnt ganz weisses Pflanzeneiweiss, welches gesammelt und gewaschen nichts narkotisches mehr hat und feucht sehr schnell in stinkende Fäulniss übergeht. Kocht man aber den trüben grünen Saft, so gerinnt grünes Eiweiss, indem es das Chlorophyll mit sich niederreisst. Behandelt man den ausgepressten Pflanzenkuchen mit starkem und warmem Weingeist, so erhält man eine sehr dunkle Tinctur, aus der sich beim Abdestilliren grosse Massen von Chlorophyll absetzen. Dieselben riechen anfangs narkotisch, verlieren diesen Geruch jedoch bald und verhalten sich wie Chlorophyll aus andern grünen Kräutern dargestellt. Dieses Auszeichnende der Extracte der preussischen Pharmacopoe ist ganz unnütz. Will man die schöne grüne Farbe recht grell und übertrieben haben, so gebrauche man nur den kleinen Kunstgriff, die ausgepressten Kräuter auf Sieben ausgebreitet etwas abtrocknen zu lassen und den Weingeistaufguss zu erwärmen. Wer die Kräuter schwach auspresste und den Weingeist schonte, kann kein grünes, aber wohl ein gutes Extract erhalten.

Diese Rücksichten bewogen, in der allgemeinen Pharmacopoe folgendes Verfahren vorzuschreiben: Die Kräuter werden zerstossen und ausgepresst; nochmal mit etwas W. zerstossen und wieder ausgepresst. Die Kuchen werden weggeworfen. Die trübe Flüss. wird bei gelindem Feuer zum Coaguliren gebracht, colirt und die Faecula weggeworfen. Die colirte Flüssigkeit wird unter beständigem Umrühren und in gehörig kleiner Menge nacheinander zur Syrupsconsistenz abgedampft und dieser Syrup mit einem gleichen Volum 85—88procentigem Weingeist vermischt, umgeschüttelt und die Flüs-

sigkeit durch ein Filtrum vom Absatz getrennt; dieser mit etwas 60procent. Weingeist nachgewaschen, der Weingeist durch Destillation abgezogen und der Rest im Wasser- oder salzs. Kalkbade zur Extractconsistenz gebracht. Dieses Extract ist jahrelang unveränderlich, sehr stark von Geruch und Wirksamkeit, und in der Dosirung bestimmter als irgend ein anderes, weil es die wirksamen Substanzen von dem meisten Ballaste getrennt enthält. Zwar erhält man an Gewicht etwas weniger, dafür aber ist seine Wirkung grösser und also die Dosis kleiner.

Weingeistige Extracte werden ebenfalls am besten durch Expression bereitet. Man presst 2 — 3 Mal, jedesmal mit nicht mehr Weingeist, als zum Befeuchten nöthig ist. Hierbei bemerkt M. noch Einiges speciell über *Extractum Valerianae.* Das passendste Vehikel für die Baldrianwurzel ist der 60 — 66procent. Weingeist, und das schlechteste das kalte Wasser. Das *Extr. Valer. frig. parat.* ist eine mit vorgefasster Meinung verfehlte Vorschrift. Um das ätherische Oel der Wurzel durch heisses Wasser nicht zu verflüchtigen, zieht man es lieber gar nicht aus, sondern wirft es mit der Wurzel weg. Die mit kaltem W. erschöpften Wurzeln geben bei einer nachher angestellten Destillation bedeutende Mengen von ätherischem Oel aus. Das auf diese Weise bereitete Extract enthält nur Spuren von äther. Oel, kaum genug, um einen kräftigen Geruch, viel weniger eine Trübung hervorzubringan. Ein gutes *Extr. Valer.* wird so erhalten: Die feingeschnittene Wurzel wird mit Weingeist bis zum Ueberragen übergossen, im Wasserbade etwas digerirt und nach der Abkühlung scharf ausgepresst. Dies noch zweimal. Aus der Flüssigkeit destillirt man den Weingeist gelinde ab und dampft den Rest ohne alles Kochen zur gehörigen Consistenz ein. Vielleicht würde es noch besser sein, den Weingeist ganz preiss zu geben und die Flüssigkeit auf flachen Tellern im Trockenofen zu verdicken,

Mit Wasser und Weingeist bereitete Extracte. Diese geben sämmtlich mit Wasser trübe Auflösungen; sie setzen aber keine Harzklümpchen an das Pistill ab. Im Allgemeinen wird zweimal mit *Spir. vini rect.* und einmal zuletzt mit Wasser ausgepresst. Die in der preuss. Pharmacopoe für diese Extracte gegebene Vorschrift ist im höchsten Grade verfehlt. Wer jemals *Extractum Enulae* oder ein ähnliches nach dieser Methode bereitet hat, wird gesehen haben, dass die unendliche Menge Inulin und Schleim, die gefällt werden, jedes Filtrum verstopfen und wochenlange Filtrationen nöthig machen. Hierbei geht eine grosse Menge Weingeist verloren und viel Extract bleibt in den Kuchen sitzen. Wozu 18 bis 20 Th. Lösungsmittel auf 1 Th. Substanz? Zu welchem Zwecke löst man durch Kochen Substanzen auf, die man nachher wieder niederschlagen muss? In der That sind auch die nach dieser Vorschrift gemachten Extracte ganz und gar

schlecht, braun von Farbe, matt von Geruch und Geschmack und im W. nur geringe Trübung veranlassend.

Mit starkem Weingeist und Aether ist ebenfalls das Expressionsverfahren das beste. Es ist sehr nützlich, um den Aetherverlust zu vermeiden, wenn man aus dem Macerationsgefässe selbst auspresst. Mohr wählt dazu eine zinnerne gut verschliessbare, ganz cylindrische Büchse. Nach der Digestion oder Maceration legt man eine runde Blechscheibe, die mit Löchern versehen ist, auf die Substanzen und darauf ein Querholz, bringt die Büchse in eine gewöhnliche Schreinerschraubzwinge, drückt mit der Schraube den Deckel fest auf die Substanzen. Indem man die Büchse umkippt, fliesst die Flüss. in ein untergestelltes Gefäss. *(Ann. der Pharm. XXXI. p. 295 — 315).*

Kleinere Mittheilungen.

Ueber Granatin von Landerer. Bei Gelegenheit der Darstellung von Gallertsäure aus dem Safte unreifer Granatfrüchte zog man zugleich die Schalen der unreifen Früchte, welche einen ausgezeichnet styptisch-bittern Geschmack besassen, zu wiederholtenmalen mit Weingeist aus. Durch Abdampfen der Tincturen erhielt man ein sehr adstringirend bitteres Extract, aus welchem man versuchte, den Gerbstoff abzuscheiden und den Bitterstoff rein zu gewinnen. Man behandelte die wässrige Auflösung des Extractes öfter mit Eiweiss, wodurch der grössere Theil des Gerbstoffs abgeschieden und eine mehr bittere Flüssigkeit erhalten wurde. Die so gereinigte und wieder abgedampfte Auflösung behandelte man hierauf mit stark verdünnter Schwefelsäure, wodurch man eine stark bitter schmeckende Lösung erhielt, die auf Zusatz von Aetzalkalien beträchtlich gefällt wurde. Nachdem man den so erhaltenen Niederschlag gesammelt und getrocknet hatte, wurde ein Theil davon in verdünnter Salzsäure, ein anderer in Weingeist gelöst. Aus letzterer Auflösung erhielt man sternförmig krystallisirte Nadeln, zum Theil auch eine warzenförmige Masse, welche auf die 56 in Behandlung genommenen Granatäpfel berechnet, nur 5 Gran betrug. Im Platinlöffel erhitzt verbrannte diese Substanz unter Geruch nach verbranntem Brod. Sie löste sich in allen verdünnten Säuren; durch conc. Salpetersäure aber wurden die Kryställchen unter Bildung einer wachsartigen Substanz blutroth gefärbt. (*B. R. XVIII. p.* 363 — 364).

Das ätherische Oel der Cicutawurzel ist von E. Simon dargestellt worden; es war dem Oele des Wasserfenchels und des Selleris sehr ähnlich, und nach Versuchen an Pferden und Kaninchen, gar nicht giftig. Dagegen zeigte das alkoholische Extract der getrockneten Wurzel sehr starke giftige Wirkungen. *(Ann. der Pharm. XXXI. p.* 258—261*).*

Emetisches Weichharz aus der Wurzelrinde von *Sambucus nigra,* welche hier und da als Volks-, Brech- und Purgirmittel üblich ist, hat E. Simon durch Ausziehung des alkoholischen Extracts mit

Aether dargestellt. 20 Gran davon reichten hin, 4 — 5maliges Erbrechen und eben so viele Stühle zu bewirken. *(Ann. der Pharm. XXXI. p. 261 — 262).*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Hoffmann & Eberhardt

in

Berlin

Jägerstrasse No. 42, *Ecke der Oberwallstrasse*

empfehlen hierdurch ihr vollständig assortirtes Magazin:

pharmaceutischer, chemischer und physikalischer Geräthschaften und Apparate; meteorologischer, mineralogischer, geognostischer, mathematischer, optischer u. medicinisch-chirurgischer Instrumente.

Sie übernehmen die vollständige Einrichtung und Erneuerung von Apotheken, von Laboratorien und physikalischen Cabinetten für Gymnasien, Real- und Gewerbeschulen und ähnlicher Institute. Ein genaues, 84 Seiten haltendes, Preisverzeichniss über sämmtliche Verkaufsartikel, die sie nur in der grössten Vollkommenheit anfertigen lassen, ist von ihnen unentgeldlich in Empfang zu nehmen. Sie werden darauf bedacht sein, jeden Auftrag, durch die sorgfältigste Ausführung und stets im Interesse der resp. Herren Besteller zu realisiren.

Ostern 1840 beginnt in dem pharmaceutischen Institute zu Dresden ein neuer Lehrcursus. Den Herren Pharmaceuten, welche gesonnen sind, daran Theil zu nehmen und sich an Dr. Abendroth oder an mich schriftlich melden, werden die sehr billigen Bedingungen umgehend mitgetheilt werden.

Dr. Friedr. Holl.

Aecht schwedisches Filtrirpapier, à Buch 25 Sgr., empfehlen

Hoffmann & Eberhardt
in Berlin.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

8. Februar 1840. № 6.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Einwirkung v. Kali u. Ammoniak auf Acechlorplatin u. über das Platinharz von Zeise. — Pelosin von Wiggers. — Chlorcyanverbindung von Stenhouse. — *Liq. ferri acetici* von Bette. — *Laurus Cassia L.* und die Mutterpflanze der Cassiarinde von Wight. — Paget über das Verhalten des Krappfarbestoffes zu den Knochen lebender Thiere.

Kl. Mitth. Krystallisirtes Schwefelwasserstoffhydrat. — Wesentliche Eigenschaften der Eiterkörperchen. — Flusssäure in den Zähnen. — Blätter des Kirschlorbeers und die Rinde der Traubenkirsche. — Liebig's Formeln und Aequivalente. — Japanwachs.

Ueber die Einwirkung von Kali und Ammoniak auf Acechlorplatin und über das Platinharz, von Zeise.

Acechlorplatin und Kali. Vermischt man Acechlorplatin mit einer starken, fast ungefärbten Lösung von Kalihydrat in Alkohol von 90°, so entsteht eine braune, teigige, beim Erhitzen fast schwarz werdende, aber nicht schäumende und brausende Masse. Destillirt man, so bleibt ein schwarzes Pulver, während eine bräunliche, nach Salzäther riechende Flüss. übergeht. Das mit salzsäurehaltigem Alkohol und dann mit kochendem Wasser ausgewaschene Pulver scheint kein metallisches Platin zu enthalten, verhält sich gegen Alkohol und in der Hitze wie Aceplatinoxydul, entzündet sich aber nicht mit reinem Aceton, wird von Salzs. wenig angegriffen, von Königswasser in der Wärme aufgelöst.

Acechlorplatin und Ammoniak. *a)* Behandelt man eine kalt gehaltene Auflösung von Acechlorplatin in Aceton mit Ammoniakgas, so fällt erst ein hellgelbes krystallinisches Pulver nieder, welches sich später wieder auflöst. Destillirt man die klare bräunlichgelbe Lösung im Wasserbade, so geht erst Ammoniakgas und ammoniakhaltiges Aceton über, welches von W. nicht getrübt wird. Wechselt man, wenn der Ammoniakgeruch sehr abgenommen hat, die Vorlage, so erhält man nun erst eine farblose, mit Wasser milchig werdende Flüss., dann im Chlorcalciumbade eine gelbe, welche durch Wasser ein Oel abscheidet und zuletzt bei stärkerer Hitze einen braungelben,

dickflüssigen, mit Wasser dasselbe Oel reichlich abscheidenden Körper. Der Rückstand wird dabei immer dicker und scheidet endlich einen röthlichbraunen, krystallinischen Körper ab, welcher sich nach dem Abkühlen durch Aether, worin er unlöslich ist, mit reingelber Farbe von dem damit vermischten rothbraunen Syrup trennen lässt.

Dieser gelbe Körper ist in Aether gar nicht, in Aceton fast gar nicht, in Alkohol und Wasser leicht mit alkalischer Reaktion löslich. In ziemlich starker Hitze verkohlt er. An der Luft wird er an den Kanten braun und verändert sich theilweise. Die wässrige Lösung lässt sich ohne Abscheidung abdampfen, von Kalilauge wird sie beim Erwärmen unter sehr geringer Ammoniakentwicklung gelb (im Ueberschuss löslich) gefällt. Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Platinchloridlösg. einen graulichgelben kohlenstoffreichen Niederschlag, aus der überstehenden Flüss. fällt Aether einen gelbweissen, schleimigen, in der Luft theerartig werdenden Körper.

Der gelbe Körper, welcher gleich Anfangs durch Ammoniak aus der Acechlorplatinlösung oder auch aus der durch Ammoniaküberschuss wieder klar gewordenen Flüss. durch neuen Zusatz von Acechlorplatinlösung gefüllt wird, ist noch nicht genauer untersucht. — Das Acechlorplatinammoniak scheint sich in solchem Aceton, welches einen Antheil jenes öligen, durch Ammoniak aus dem Acechlorplatin erzeugten Körpers enthält, leichter löslich zu sein, als in reinem. Wenigstens wird Acechlorplatinlösg. wohl von dem ersten, durch W. nicht veränderlichen, Destillate gelb gefällt, nicht aber von dem letzten ölhaltigen. — Das Oel selbst ist sehr schwer flüchtig, in W., wie es scheint, ziemlich löslich, von stark alkalischen Reactionen, schwierig entzündbar.

b) Acechlorplatin löst sich in Alkohol von 98°, welcher mit trocknem Ammoniakgas gesättigt ist, mit röthlichbrauner Farbe auf. Durch Schütteln mit Aether scheidet die Lösg. grosse gelbe Flocken ab und die unterstehende Flüss. wird durch öfteres Auswaschen mit Aether farblos, giebt auch beim Abdampfen keinen Rückstand und zeigt keine Spur eines öligen Körpers. Der abfiltrirte, im Vacuo über Schwefels. getrocknete, Niederschlag bildet eine blassgelbe, lockere, in W. leicht, in Alkohol langsamer als die bei Anwendung von Aceton erhaltene Verbindung lösliche Masse, welche sich dem eben beschriebenen Acechlorplatinammoniak sonst gleich verhält. — Einmal löste sich das Acechlorplatin nicht vollständig in dem ammoniakhaltigen Alkohol auf, sondern es blieb ein dunkelrothes, in Wasser und Aether gar nicht, in Alkohol wenig, in Aceton etwas mehr lösliches Salz, welches durch Erhitzen mit Wasser schwarz wurde, sich in Salzsäure und beim Kochen mit gelber Farbe löste, leicht entzündlich und mit grüner Farbe brennbar war, und bei trockner Destillation ein salmiakhaltiges Sublimat, etwas nach Aceton riechende

Flüssigkeit und einen kohligen, an der Luft zu Platin verbrennenden Rückstand gab.

c) Wässriges Ammoniak löst selbst im Ueberschuss bei gewöhnlicher Temperatur immer nur einen Theil des Acechlorplatins mit röthlicher Farbe auf und es ist ein acetonartiger Geruch bemerkbar. Destillirt man Lösung und Ungelöstes zusammen, so erhält man nach mehrmaligem Aufkochen eine vollständige bräunliche Lösung; in der Retorte zeigen sich ätherartige Streifen. Beim Abdampfen hinterlässt die Lösung eine dunkelbraune, undeutlich krystallinische, in Alkohol schwer lösliche Masse.

d) Leitet man über trocknes und fein geriebnes Acechlorplatin in einem passenden Apparate einen Strom durch Kalihydrat gereinigtes Ammoniakgas, so tritt scheinbar, weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temp., eine Veränderung ein; auch zeigt sich nichts in der Vorlage. Nach einiger Zeit findet sich indessen, dass das Acechlorplatin grossentheils in Wasser und Alkohol löslich, in Aceton schwerlöslich geworden ist und bei trockner Destillation unter Verkohlung ein starkes salmiakartiges Sublimat giebt.

Platinharz. Das sogenannte rohe Platinharz enthält noch Salzsäure, Aceton und Acechlorplatin, welches letztere durch Wasser ausgezogen wird. Es ist weich und besteht selbst nach der Behandlung mit Wasser offenbar aus mehrern Stoffen. Nach der Behandlung mit Wasser und Trocknung im Vacuo wird es spröde und pulverisirbar; nun zieht daraus Alkohol von 80° nur einen gewissen Theil, Alkohol von 93° einen grösseren Theil, wasserfreier Alkohol noch einen Theil, Aether darauf einen anderen Theil, Aceton (alle bei gewöhnlicher Temperatur) von dem noch nicht unbedeutenden Rückstand noch einen Theil, der grösstentheils durch Aether ausgefällt werden kann. Das Zurückgebliebene giebt beim Kocken noch eine Portion aufgelöst, und am Ende bleibt eine schwarze, in allen diesen Flüssigkeiten unauflösliche Masse zurück. Alle Auflösungen sind mehr oder weniger dunkelbraun, und im Allgemeinen, selbst bei Gegenwart von nur wenig in der Auflösung, bis zur Undurchsichtigkeit stark gefärbt. — Aus dem alkoholischen Auszug scheidet Wasser, aus dem Aetherauszug Alkohol und aus dem Acetonauszug Aether einen Theil aus, das erste mit einer mehr oder weniger graugelben, der Alkohol mit einer grauschwarzen, schwarzbraunen oder selbst kohlschwarzen Farbe. Die bei dem Auskochen mit Aceton erhaltene Auflösung enthält gewöhnlich eine Portion Acechlorplatin, aber dieses wird, selbst nach mehreren Umkrystallisirungen, von einer etwas grüngelblichen Farbe erhalten. Auch ist in der Flüssigkeit, welche nach dem Fällen der mit kaltem Aceton ausgezogenen Auflösung mit Aether erhalten wird, etwas Acechlorplatin enthalten; und vielleicht nur als Folge davon hat dieser Niederschlag zuweilen eine krystallinische Beschaffenheit; die übrigen waren schleimig. Beim vor-

sichtigen Verdampfen geben alle Auflösungen das Aufgelöste ohne erkennbare oder wenigstens ohne bedeutende Veränderung*. Der Rückstand von der alkoholischen Auflösungen wird schnell und vollständig von kaustischer Kalilauge aufgenommen; der von der ätherischen und der schwarze von der in Aceton dagegen nur wenig oder gar nicht. Alle geben bei der trocknen Destillation Kohlenstoffplatin und Gas, welches zum Theil brennbar ist, so wie ein chlorhaltiges Destillat, welches entweder aus einem farblosen dünnflüssigen und einem braunen oder gelben mehr oder weniger dünnflüssigen Körper, oder beinahe nur aus dem letzten besteht. Aber der Rückstand des alkoholischen Auszugs schwillt beim Schmelzen sehr bedeutend auf, der von den übrigen wenig oder nicht. Das erhaltene Kohlenstoffplatin verbrennt in der Luft mehr oder weniger langsam, und lässt offenbar verhältnissmässig ungleiche Mengen von Platin zurück. — Es ist indessen unmöglich, die auf diese Art nachgewiesenen verschiedenen Bestandtheile des Platinharzes durch blosse Anwendung der genannten Lösungsmittel zu trennen; theils weil sie sich unter einander ziemlich hartnäckig begleiten, theils weil sie sich während der Arbeit zum Theil dergestalt verändern, dass man, wenn nach Erschöpfung der auflösenden Kraft eines Lösungsmittels ein anderes interponirt, oder die Masse einige Zeit stehen gelassen wird, nachher oft das frühere Lösungsmittel wieder in der vorherigen Weise einwirkt. — Mehr Hoffnung scheint das Verhalten der mit Alkohol und Aceton aus dem Platinharz gemachten Auszüge zu Ammoniak vielleicht zu einer künftigen Scheidg. der Verbindungen zu geben.

Alkoholischer Platinharzauszug und Ammoniakgas. Leitet man in einen dunkelbraunen, von freier Säure ziemlich befreiten, Auszug des Platinharzes trocknes Ammoniakgas, so erhält man einen gelben krystallin. N. und durch Destillation des mit Ammoniak übersättigten braunschwarzen Filtrats bis auf $\frac{1}{3}$ noch einen ähnlichen Körper. Das von Letzterem Abfiltrirte giebt bei weiterer Destillation und Behandlung des Rückstands mit Aether noch eine braune krystallinische Abscheidung und das davon Abfiltrirte bei nochmaliger gleicher Behandlung einen schwarzen krystallinischen Körper. Durch Abdampfung der letzten ätherischen Flüss. im Vacuo erhält man eine rothbraune syrupartige, mit der Zeit firnissartig eintrocknende Substanz, deren alkoholische Lösung bei Behandlung mit Ammoniakgas wieder ein Wenig von dem gelben krystallinischen Körper liefert. Filtrirt man, trocknet im Vacuo ein und zieht mit Aether aus, so bleibt noch etwas Krystallinisches

* Beim Abdestilliren eines alkoholischen Auszugs bis etwa auf $\frac{1}{4}$ hatte sich ein schwarzer, etwas pulverförmiger Körper ausgeschieden. Er wurde auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen. Aber bei dessen Stehen während einer Nacht war durch eine Selbstentzündung das Papier verbrannt und der schwarze Körper zu einem Theil in metallisches Platin verwandelt.

zurück, die mit Alkohol versetzte Lösung scheidet aber nur bei Behandlung mit Ammoniakgas Nichts mehr aus und giebt beim Verdunsten einen roth. braunen, firnissartigen, in Aether ganz klar löslichen Körper. Der Verf. nennt letzteren indifferentes Platinharz. Er ist neutral, seine alkoholische Lösung wird durch W. in Flocken gefällt, und giebt mit salpeters. Silber nach einiger Zeit einen graugelben N. Er ist unter Zurücklassung von etwas Platin verbrennlich, giebt bei trockner Destillation kein Salmiaksublimat, aber erstickende Dämpfe, einen gelben, harzartigen Russ und kohligen Rückstand.

Der aus dem alkoholischen Platinharzauszuge direct durch Ammoniakgas gefällte Körper ist nach vorsichtigem Auswaschen mit Alkohol von 93°, dann von 60°, zuletzt von 78° rein gelb. Wäscht man mit Wasser aus, so läuft dieses erst gelblich, dann braun durch und auch das Salz erhält einen Stich ins Braune. Durch das Auswaschen mit Alkohol wird beigemengter Salmiak entfernt, indessen nicht ohne Verlust an der in Alkohol nicht ganz unlöslichen Verbindung selbst. — Die alkoholische Lösung der Verbindung ist gelb und wird weder von Platinchlorid noch von salpeters. Silber gefällt. Bei längerer Erhitzung giebt jedoch letzteres eine rothbraune Färbung und Ausscheidung. Für sich lässt sich die Lösung ohne Zersetzung kochen und selbst fast ohne Veränderung abdampfen. Versetzt man die Lösung mit Salpeters. und erwärmt, so fällt dann salpeters. Silber Chlorsilber aus. Salzsäure wirkt nicht auf die Lösung. — Bei trockner Destillation giebt die Verbindung ein Salmiaksublimat, ein farbloses Destillat und einen an der Luft zu Platin verbrennenden kohligen Rückstand. — Aceton löst nur das rohe noch salmiakhaltige Salz in beträchtlichem Grade auf.

Etwas anders verhält sich die bei Destillation des ammoniakhaltigen Filtrats abgeschiedene Verbindung. Sie ist in Alkohol leicht löslich, wird von salpeters. Silber gleich stark gefällt und nicht rothbraun gefärbt. — Das Destillat enthält Spuren eines ölartigen Körpers. Die letzte schwarze krystallinische Ausscheidung giebt mit Alkohol von 98° eine gelblichbraune, mit W. ohne Trübung mischbare Flüssigkeit, welche beim Abdampfen einen in W. zum Theil löslichen Rückstand giebt. Versetzt man sie mit W. und erwärmt bis zum Verschwinden des Alkoholgeruchs, so erhält man eine trübe, durch Filtration klar werdende Lösung, welche durch Salzsäure oder Kalilösung, namentlich in der Wärme, unter Entfärbung einen starken röthlichbraunen N. giebt, mit Kali Spuren von Ammoniak entwickelt, von salpeters. Silber ohne Uebergang ins Rothbraune etwas gefällt wird.

Auch der mit Aceton gemachte Platinharzauszug giebt mit Ammoniakgas einen gelben krystallinischen Körper.

Trockne Destillation des Platinharzes. Die Erhitzung des

wiederholt mit W. ausgezogenen und im Vacuo über Kalihydrat und Schwefels. getrockneten Platinharzes geschah in einem pneumatischen Destillirapparate im Oelbade. Bei etwa + 200° im Bade fing eine Gasentwickelung und ein Destillat an sich zu zeigen. Dann fing die Masse an aufzuschwellen; und bald darauf (bei etwa 230°) war sie zu einem beinahe 40 Mal grösseren Umfange angeschwollen, als sie ursprünglich war, so dass man ein Paar Mal umrühren musste, um das Uebersteigen zu vermeiden. Darauf (bei ungefähr 270°) sank sie wieder zusammen. Das Destillat war anfangs gelblich, darauf wurde es braun und etwas dickflüssig. Die Gasentwickelung war noch nicht sehr lebhaft. Nun wurde allmälig in offenem Feuer erhitzt, wobei sowohl die Erzeugung des Gases als auch die des Liquidums weit reichlicher wurde. Als die Masse nach längere Zeit fortgesetztem heftigem Glühen nur äusserst unbedeutend noch ausgab, und wieder fest geworden war, unterbrach man das Glühen. — Das Liquidum roch zum Theil stark nach Salzsäure und schien dem von der trocknen Destillation des Acechlorplatins zu gleichen. — Die Masse löste sich leicht vom Glase ab. Sie bestand aus grösseren und kleineren, kohlenschwarzen, fettglänzenden Stücken, im Ganzen dem Ansehen nach den Steinkohlen ziemlich ähnlich. Sie war hart, aber ziemlich spröde. Sie wurde fein gerieben, in eine kleine Porcellanretorte gebracht, und wieder einer steigenden Hitze ausgesetzt. Es kam nun kein Liquidum zum Vorschein; in der Weissglühhitze gab die Masse aber lange ein Gas aus, welches nun keine Spur von Salzsäure verrieth, aber einen etwas kienrussartigen Geruch hatte und mit einer stark leuchtenden Flamme verbrannte. Als selbst bei heftiger Weissglühhitze die Gasentwickelung aufhörte, wurde eingehalten, und als alles, ohne Eindringung von Luft, abgekühlt war, wurde die Masse, die nicht die geringsten Zeichen von Zusammenschmelzen zeigte, mit Leichtigkeit aus der Retorte gebracht; im Ganzen besass sie dasselbe Ansehen, als wie die eingebrachte.

Man erhielt für 100 Th. Platinharz 42,85 Th. weissgeglüheten Rückstandes. Dieser wurde in einem Platintiegel durch anhaltende passende Erhitzung in der Luft vollständig verbrannt. Er gab dabei 45,618 p. c. metall. Platin.

Durch Destillation des Platinharzes mit Kalkhydratpulver erhielt man bei 200 — 300° ein gelbliches, dickflüssiges, harzartigätherisch riechendes Destillat, welches weiterhin immer dicker, zuletzt bei gewöhnl. Temp. fest wurde. Diese Destillate waren brennbar.

Erhitzt man statt mit Kalkhydrat mit ungelöschtem Kalkpulver, so entsteht, bei gehöriger Vorsicht, weder Brausen noch Aufblähen; der heftig glühende Rückstand fängt bei Oeffnung des Tiegels an der Luft Flamme und verglimmt; selbst nach Ausziehung mit Salzsäure und Wasser behält er diese Eigenschaft.

Behandlung des rohen Platinharzes mit Aceton u. s. w. Da möglicherweise das rohe Platinharz bei der Behandlung mit Wasser eine Zersetzung erfährt, so versuchte man folgende Methode: Nachdem man auf die bekannte Art das Platinharz im Groben vom Acechlorplatin getrennt hatte, destillirte man die abfiltrirte und durch die ersten Abwaschungen mit Aceton erhaltene schwarzbraune Auflösung bis zur völligen Trockne. Darauf zog man die Masse mit kaltem Aceton in kleinen Portionen aus, und erhielt dabei zuletzt eine gelblich grauschwarze Masse, aus der man durch Kochen mit Aceton eine Auflösung bekam, die durch fortgesetzte angemessene Behandlung eine neue Portion Acechlorplatin gab*. Die durch Ausziehen mit kaltem Aceton erhaltene Auflösung destillirte man wieder zur Trockne und wiederholte das Ausziehen mit kaltem und darauf mit kochendem Aceton. Zuweilen bekam man dabei noch eine kleine Portion Acechlorplatin. Der mit kaltem Aceton erhaltene Auszug wurde wieder durch Destillation eingetrocknet und die eingetrocknete Masse wieder, wie zuvor, behandelt. Gewöhnlich wurde nur bei dem Auskochen des in kaltem Aceton Unauflöslichen kein Acechlorplatin mehr erhalten; — und bei neuer Abdestillirung war das Destillat, welches das erste Mal sehr säurereich gewesen war, nur wenig sauer. Zum vollständigen Aufhören der sauren Reaction des Destillats würden noch viele Eintrocknungen durch Destillation mit neuen Portionen Aceton erforderlich gewesen sein. Um diesen Theil der Arbeit abzukürzen, nahm man daher, wenn jener Punkt erreicht war, eine sorgfältige Extraction der eingetrockneten Masse (durch Auswaschen u. s. w.) mit ein paar Portionen Aether vor, der nun bald eine nur ziemlich schwach gefärbte und säurefreie Flüssigkeit giebt. Nach vollständiger Abscheidung des Aethers im Vacuo über Schwefelsäure zog man wieder mit kaltem Aceton aus, wobei nun eine schwarze Masse zurückblieb. Der Auszug wurde dann wieder zur Trockne abdestillirt, wobei er gewöhnlich ein säurefreies Destillat giebt. — Aus dem so behandelten Platinharz zogen Aether und Alkohol, besonders der letztere, eine nicht unbedeutende Menge aus; aber sie nahmen doch nun weit eher als sonst eine nur sehr schwache Farbe an; die alkoholische Lösg. färbte Lackmuspapier nicht roth, und gab (selbst nicht die ersten stark gefärbten Portionen) mit Wasser keine sauer reagirende Flüssigkeit. Diese alkoholische Lösung giebt durch Destillation eine von Salzäther freie Flüss. Gegen Ammoniak verhält sie sich wie der alkoholische Auszug des mit W. behandelten Platinharzes. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXIII. p.* 29—80. *Poggend. Annal. Ergänzungsb. I. H.* 2.)

* Aus jener mehr oder weniger abdestillirten Auflösung krystallisirte gewöhnlich etwas Acechlorplatin aus.

Ueber das Pelosin (Cissampelin) von Wiggers.

Bereits im Centralbl. 1838. S. 507. hat der Verf. eine weitläufige Notiz über dieses in der *rad. Pareirae bravae* von ihm aufgefundene, nicht krystallisirbare Alkaloid (dessen Name jetzt in Pelosin verändert wird) gegeben. Seiner gegenwärtigen Arbeit schickt er einige Notizen über die Grieswurzel selbst voraus, welche wir, als nur Bekanntes enthaltend, übergehen. Die Wurzel enthält 4 — 5 p. c. Alkaloids.

Zu der früher am a. a. O. mitgetheilten Darstellung ist zu bemerken, dass das kohlensaure Natron stets in Ueberschuss und nur nach vorherigem Erkalten der Flüss. anzuwenden ist. Vollständiges Auswaschen ist nicht nöthig, wohl aber völliges Trocknen vor Anwendung des alkohol- und wasserfreien Aethers. Vollkommen rein lässt sich das Pelosin aus der ätherischen Lösung nicht abscheiden — es färbt sich stets etwas durch theilweise Zersetzung. Durch Auflösung des gefärbten Pelosins in Schwefels., Fällung mit kohlens. Natron und abermalige Behandlung des getrockneten N. mit Aether erhält man allemal wieder eine ungefärbte Lösung, welche beim Verdunsten wieder gelbliches wasserfreies Pelosin, als spröde, durchsichtige, geruchlose, bitter schmeckende, leicht schmelzbare, brennbare, nicht flüchtige Masse hinterlässt.

Das P. ist in W. nicht, in Alkohol leicht, in Aether ziemlich gut löslich; die Lösungen reagiren alkalisch und neutralisiren Säuren vollkommen. Die Salze sind leichtlöslich in W., nur das salzsaure undeutlich ranzig krystallisirbar. Die wässrige Lösung des essigs. Pelosins wird gefällt: reichlich weiss und permanent durch: kohlens. Ammoniak, phosphors. Natron, Gerbsäure, Zinnchlorür; weiss, im Uebermass des Fällungmittels löslich durch: Aetzkali, Aetzammoniak und kohlens. Natron (indessen ist nur der Kaliniederschlag leicht im Ueberschusse löslich); gelblichweiss durch Platinchlorid; schmutzig gelb durch Goldchlorid mit gleichzeitiger violetter Färbung der überstehenden Flüssigkeit und Reduction von Gold. — Salpeters. von 1,25 verwandelt das Pelosin in eine zähe braungelbe, in Wasser unlösliche harzige Masse.

Das P. bildet ein Hydrat, welches man als lockere weisse Masse erhält, wenn man die farblose Lösung des P. in Aether auf W. giesst und im Wasserbade den Aether abdestillirt; auch schon durch öfteres Umschütteln und Stehenlassen der Aetherlösung mit kaltem Wasser; durch Fällung des in Alkohol gelösten P. mit W.; durch Fällen einer Pelosinlösung mit Kali, Waschen und gelindes Trocknen des N. — Das Hydrat ist locker wie Magnesia, in Aether unlöslich, unkrystallisirbar, giebt bei 100° alles W. ab und lässt das P. dann in sehr lockerem, in wasserfreiem Aether leicht-

löslichem Zustande zurück. Wasserhaltiger Aether löst das P. nicht, da er es gleich wieder in Hydrat verwandelt. — Ausser dem Hydratwasser schliesst frischgefälltes P. noch mechanisch sehr viel W. ein — wie die Alaunerde, giebt daher sehr voluminöse Niederschläge.

Das P., so wie sein Hydrat und seine Salze sind für sich sowohl, als in Auflösungen sehr leicht zersetzbar und daher kaum ungefärbt zu erhalten. Das die Färbung bedingende Zersetzungsprodukt bleibt ungelöst, wenn man das P. trocknet und mit alkohol- und wasserfreiem Aether behandelt; aber bei jeder Wiederabscheidung vom Aether wiederholt sich auch die Färbung, bis alles P. verschwunden ist. Ganz trocknes P. scheint sich für sich gut zu halten. Feuchtes und aufgelöstes P. färbt sich aber mit der Zeit immer dunkler, besonders in der Wärme und bei Anwesenheit von Alkalien. Aus fast ungefärbten Lösungen des P. in Säuren fällen Alkalien scheinbar farbloses P., aber schon nach dem Auswaschen und Trocknen giebt es wieder gefärbte Lösungen mit Säuren, aus denen es dann durch Alkalien gelb gefärbt wird. Aehnliches zeigt sich beim Fällen des P. aus Alkohol — worin sich das Zersetzungsprodukt leicht löst — mit Wasser. Durch Trocknen im Vacuo färbt sich das P. weniger, als an der Luft.

Eine Analyse und Bestimmung des Atomgewichts muss also wohl aufgeschoben werden, bis es gelingt ein vom Zersetzungsprodukt freies Pelosin darzustellen.

Für etwaige therapeutische Versuche würde wohl das P. hinreichen, welches man erhält, wenn der schwefelsaure filtrirte Wurzelauszug mit kohlens. Natron gefällt, der gewaschene und getrocknete N. in Alkohol von 80 p. c. gelöst, der Alkohol wieder abdestillirt, der Rückstand in verd. Schwefels. gelöst, mit Thierkohle behandelt, filtrirt, wieder durch kohlens. Natron gefällt und dieser N. völlig ausgewaschen und getrocknet wird. Dieses P. ist gelb und seine Salze bilden braunrothe, durchsichtige, dem Colophonium ähnliche, leichtlösliche Massen. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIII. p. 81 — 92.)*

Neue Chlorcyanverbindung, von John Stenhouse.

Uebergiesst man fein zerriebenes Cyanquecksilber in einer Retorte mit seinem gleichen Gewichte Alkohol, rührt um, erwärmt etwas, kühlt dann die Retorte gut ab und leitet einen Strom trocknen Chlorgases langsam hindurch, mittels einer bis auf den Boden reichenden Röhre, indem man von Zeit zu Zeit etwas bewegt, so bilden sich unter Aufbrausen und Erhitzung Salmiakkrystalle, oft so reichlich, dass das Ganze gesteht. Trennt man dann nach dem Erkalten die Flüss. von dem Salmiak durch Erwärmung mit

Wasser, so fällt eine neue Verbindung in langen silberweissen Nadeln (nahe $\frac{1}{6}$ des angewendeten Cyanquecksilbers) nieder. Die Krystalle werden mit kaltem W. völlig ausgewaschen. In der Mutterlauge bleibt die als Alembrothsalz bekannte Verbindung von Sublimat und Salmiak. — Fährt man mit der Chlorbehandlung fort, wenn sich keine Salmiakkrystalle mehr bilden, so entsteht schwerer Salzäther, welcher sich von der neuen Verbindung nur durch öfteres Wiederauflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser vollständig trennen lässt. — Bei unvorsichtiger Chlorbehandlung entweicht das Chlorcyangas unabsorbirt und es entsteht fast nur Salzäther.

Kürzer erhält man die neue Verbindung, wenn man sich aus Cyaneisenkalium und Schwefelsäure starke Blausäure bereitet, diese destillirt, die Dämpfe von Alkohol absorbiren lässt und diese alkoholische Blausäurelösung wie oben mit Chlorgas behandelt; auch hier wird Kohlensäure entwickelt und Salmiak abgesetzt.

Die erste Verbindung bildet lange, zarte, weisse silberglänzende Nadeln, ist neutral, geschmack- und geruchlos, bei 120° schmelz- und theilweise sublimirbar, in kochendem W. mehr als in kaltem, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ihre Dämpfe sind entzündlich. — Durch Kalilauge wird sie unter Ammoniakentwickelung und Braunfärbung zersetzt; von Ammoniak in der Wärme unverändert gelöst. In Schwefelsäure und Salpetersäure löst sie sich in der Wärme unverändert auf, in Salzsäure nicht.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

C	35,760	36,02	16 =	1222,96	35,60
H	5,038	4,99	28 =	174,71	5,08
N	10,350	10,43	4 =	354,08	10,30
Cl	25,930	26,10	4 =	885,30	25,75
O	22,922	22,46	8 =	800,00	23,27
	100,000	100,00		3437,05	100,00

Aus diesem Resultate hat Liebig, in dessen Laboratorium die Untersuchung angestellt wurde, folgende hypothetische Formel entwickelt: $3\ C_4\ H_6\ O$ (Aldehyd) + $2\ C_2\ N_2\ Cl_2$ (Chlorcyan) + 5 aq. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIII. p. 92—97.)*

Ueber *Liq. ferri acetici*, von Bette.

Die Hauptsachen bei Bereitung dieses Mittels sind, dass das Eisenoxydhydrat (gleichviel durch welches Alkali) nur aus einer vollständig oxydirten Lösung gefällt, dass es vollkommen ausgewaschen und in nicht mehr Essigs. gelöst werde, als gerade nöthig ist. Der Verf. untersuchte einen Liquor,

welcher mit überflüssigem Eisenoxydhydrat digerirt war. Derselbe lieferte in zwei Versuchen 18,28 — 19,65 p. c. Eisenoxyd und 12,02 — 12,71 p. c. Essigsäure. — Einen ganz andern Liquor erhält man durch Fällung einer Eisenvitriollösung mit Bleizucker und Oxydiren der Lösung an der Luft. Selbst im Falle vollständiger Oxydation könnte dieser nur eine basische Verbindung enthalten. — Hierauf lässt sich nun folgende Vorschrift zu Darstellung eines vollkommen gesättigten *Liquor ferri acetici* geben:

5 Unzen Eisen werden in 60 Unzen Salpetersäure von 1,25 oder 7 Unzen Eisenoxyd, das man bei andern Arbeiten als Nebenprodukt erhalten hat, in 40 Unzen derselben Säure heiss aufgelöst. Die Auflösung wird mit in Wasser aufgelöstem, kohlensauren Natron so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, wozu 40 Unzen des krystallisirten Salzes gewöhnlich ausreichen. Der Niederschlag wird gesammelt und mit warmem Wasser gut ausgewaschen, und dann vermittelst einer Schraubenpresse stark ausgepresst. Der erhaltene Kuchen von Eisenoxydhydrat wird 18—20 Unzen betragen. Er wird mit 14 Unzen concentrirten Essigs von 1,045 digerirt und dann filtrirt. Eigentlich würden 17 Unzen dieses Essigs nöthig sein, um den Niederschlag aufzulösen, allein es ist besser, statt 17 Unzen nur 14 Unzen anzuwenden, in welchem Falle etwas Eisenoxyd ungelöst bleibt und man dann gewiss sein kann, dass sich so viel Eisenoxyd aufgelöst hat, als sich auflösen kann. Als Nebenprodukt erhält man hierbei salpetersaures Natron, was die Kosten der Salpetersäure deckt. *(Annalen der Chem. u. Pharm. XXXIII. p. 125—126.)*

Ueber *Laurus Cassia L.* und die Mutterpflanze der Cassiarinde, von R. Wight.

Marshall behauptete zuerst, nach Anleitung des vaterländischen Namens der *L. Cassia L.*, dass die Rinde dieser Pflanze gar nicht gewürzhaft, sondern bitter, also gar nicht die Cassia des Handels sei. Der Verf. zeigt, dass M. Recht habe. Linne stellte seine L. Cassia nach einem in Herrmann's Herbarium befindlichen (und in Herrmanns *Museum zeylanicum* als „*Dawalkurundu, Nicadawala*“ beschriebenen) Exemplare auf, welches aber nur Blätter hatte, die freilich denen des Zimmtbaumes sehr ähnlich sind. Daher allein ist es auch erklärlich, dass L. die Dawalkurundu dem Kampherbaume so ähnlich fand. Dass L. aber diese Pflanze für die Mutterpflanze der Cassiarinde hielt, kommt daher, dass sie eben nach den Blättern zu urtheilen mit den von Burmann im *Thes. Zeylanicus* als *Cinnamomum perpetuo florens* und von Rheede im *Hortus Malabaricus I*, 357 abgebildete Pflanze überein zu kommen schien. Rheede aber sagt von sei-

ner Pflanze ausdrücklich, sie sei auch durch aromatische Eigenschaften der Rinde u. Blätter dem Zimmtbaume ähnlich. Was ist nun aber eigentlich von diesen drei durch LINNE aus Irrthum unrichtig vereinigten Pflanzen zu halten?

Die zuerst erwähnte Dawalkurundu, LINNE's eigne Pflanze und der Typus seiner Species, ist *Laurus involucrata* von VAHL und LAMARK, welche von NEES von ESENBECK in seiner Monographie der Laurineae in *Litsea zeylanica* umgeschaffen ist. Die zweite und dritte Art ist von demselben Botaniker zu seiner Varietät γ Cassia des *Cinnamomum zeylanicum* gezogen worden, eine Meinung, der W. nicht beitreten kann, da weder die eine noch die andere dieser Abbildungen hiermit übereinstimmt, ausserdem aber sind die beiden Abbildungen unter sich als Species verschieden.

Das *Cinnamomum perpetuo florens* scheint eine ganz distincte Art, sehr nahe verwandt, wenn nicht identisch mit *Cinnamomum sulphuratum* NEES, von welcher W. Exemplare von Ceylon erhalten hat. Diese Art scheint in der Abbildung dargestellt zu sein; wollte man sich an die Beschreibung halten, so dürfte man die abgebildete Pflanze nicht einmal bei der Gattung belassen. Hierauf ist jedoch so sehr viel nicht zu geben, denn vor 100 Jahren, als din Beschreibung gemacht wurde, war man noch nicht daran gewöhnt, die Blüthentheile zu untersuchen, wie es jetzt geschieht. Sollte man entgegnen, dass die Art, welche W. für *Cinnamomum perpetuo florens* hält, mit einer gelblichen Behaarung bekleidet sei, wovon BURMAN nichts erwähnt, so hat W. eine vollkommen glatte Art ebenfalls von Ceylon, welche hinsichtlich der Blattform ganz genau damit übereinstimmt, sich aber durch zahlreichere und kleinere Blüthen unterscheidet.

Die Malabarische Pflanze Carua (*Hort. Mal. I. t.* 57.) hält W. für eine leidliche Figur einer Pflanze, die NEES von ESENBECK in W's Herbario als *Cinnamomum iners* bestimmt hat. So viel ist gewiss, dass die Abbildung zu keiner Form des *Cinnamomum Zeylanicum* gezogen werden kann, die im *Bot. Mag. t.* 1636 abgebildete Pflanze gehört zu der malabarischen Art, die einzige Species der Gattung, worauf der Name Cassia angewendet werden könnte, wenn er der botanischen Nomenklatur verbleiben müsste; denn sie ist die einzige, der von LINNE unter Cassia zusammengezogenen drei Arten, welche wirklich Cassia liefert. Noch ist einer anderen Abbildung im *Botanical Magazine t.* 2020, mit *Laurus Cinnamomum* bezeichnet, Erwähnung zu thun. Diese Pflanze, welche NEES VON ESENBECK früher für *Laurus Cassia L.* hielt, jetzt aber *Cinnamomum aromaticum* nennt, und von China kömmt, steht ihr zwar sehr nahe, ist aber eine distincte Species, sie liefert sehr viel Rinde, welche auf den europäischen Märkten unter dem Namen Cassia im Handel vorkommt, hat jedoch nichts mit dem *Laurus Cassia L.* zu thun, welcher, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, auf Ceylon

und das eigentliche Indien sich beschränkt, und der Name, da er eigentlich auf keine der drei Arten passt, sollte billig in der botanischen Nomenklatur gestrichen werden.

Die erste ist die von Rheede abgebildete Carua, die zweite Nees v. Esenbeck's *Cinnamomum aromaticum.* Jedoch ist die Zahl der Cassia gebenden Pflanzen keineswegs auf diese beiden Arten beschränkt, sondern dehnt sich auf fast alle Species der Gattung Cinnamomum aus. Eine Anzahl Exemplare, welche W. Behufs der Untersuchung von den Cassia liefernden Bäumen der malabarischen Küste übermacht worden waren, enthielten nicht weniger, als vier distinkte Arten, mit Inbegriff der echten Zimmtpflanze, von welcher, wie es scheint, die Rinden der älteren Zweige als Cassia versendet werden. Drei oder vier andere Species, mit Ausnahme des echten Zimmtbaums, gehören Ceylon an, sie haben für den Nichtbotaniker so viel Uebereinstimmendes mit dem echten Zimmtbaum, dass sie in den Wäldern ebenfalls geschält werden, vielleicht aber eine geringere Sorte liefern. Auf diese Art kommen auf den westlichen Theilen von Ostindien nicht weniger, als sechs Cassia gebende Pflanzen vor; rechnen wir hierzu beinahe zwei Mal so viel Arten der Gattung Cinnamomum, welche mehr den östlichen Staaten Asiens und den Inseln des östlichen Archipelagus angehören, und wie ich glaube, sämmtlich mit aromatischen Kräften begabt sind, so dass sie zum grössten Theil, wenn nicht alle, auf Cassia benutzt werden können; so sehen wir die Unmöglichkeit ein, die Herkunft der Cassia von einer dieser Arten abzuleiten, eben so wenig könnte man eine dieser Pflanzen mit dem Speciesnamen Cassia belegen, da es sich ergiebt, dass Alles, was als Zimmt nicht passiren will, seinen Weg als Cassia findet. *(Nach dem Madras Journal in d. A. G. Z. und daraus in Berl. Jahrb. XLII. S.* 441—457*).*

James Paget über das Verhalten des Krappfarbestoffs zu den Knochen lebender Thiere.

Dass die Knochen der Thiere, welche man mit Krapp füttert, roth werden, ist eine längst bekannte und zu Versuchen über das Wachsthum der Knochen benutzte Erfahrung. Rutherford zeigte, dass diese Erscheinung auf einer eigentlichen Entbildung mittelst des phosphors. Kalks beruht. Gibson hat nun neuerdings zu zeigen versucht, dass das allmählige Wiederweisswerden der Knochen nach Aufhören der Krappfütterung darauf beruhe, dass das Serum grössere Verwandtschaft zum phosphors. Kalk habe, als der phosphors. Kalk, also die Knochen wieder auslauge. Die Färbung der Knochen könne darum auch nicht eher beginnen, als bis sich das Serum mit Krapproth gesättigt habe. Er gründet diese Meinung darauf, dass, wenn man

die frischgefällte Verbindung von phosphors. Kalk und Krapproth mit Serum wäscht, letzteres sich roth färbt. — Paget zeigt nun, dass letzteres nur so lange geschieht, als sich noch mechanisch niedergerissener Farbstoff im Niederschlage befindet; dass es daher gar nicht eintritt, wenn man den N. vorher vollständig mit heissem W. auswäscht. Sättigt man Serum mit Krappfarbstoff, so fällt phosphors. Natron und Chlorcalcium den Farbstoff vollständig aus der Lösung, wenn auch langsamer als aus reinem Wasser. Das Serum von Thieren, welche mit Krapp gefüttert werden, zeigt selbst zu einer Zeit, wo die Knochen schon stark gefärbt sind, durchaus keine rothe Färbung. Gibson's Meinung hat sich also als völlig ungegründet erwiesen. — Was nun die Färbung der Knochen anlangt, so geschieht sie dadurch, dass nur im Moment der Abscheidung jedes neu abgesetzte Knochenpartikelchen sich roth färbt. Die schon vorhandene Knochensubstanz wird nicht gefärbt. Dies wird bewiesen durch die ganz schwache Färbung der Knochen alter Thiere, durch die äusserst intensive Färbung des Callus, durch die bei abwechselnder Krappfütterung entstehenden Ringe. Da aber die Absetzung neuer Knochensubstanz nicht blos in den neu gebildeten äusseren Lagen, sondern auch fortwährend, unter Vermehrung der Dichtigkeit des Knochens in die Interstitien geschieht, so ist es erklärlich, wie auch die schon gebildeten und die alten Knochen eine mehr oder weniger rothe Färbung annehmen können. — Daraus, dass nach Aufhören der Krappnahrung die Knochen allmählig wieder weiss werden, kann man aber noch nicht schliessen, dass die Ernährung der Knochen in einer steten Resorption alter und Absonderung neuer Substanz bestehe; es müssten denn auch alte und völlig ausgewachsne Knochen eben so roth werden können, wie neu gebildete Substanz. Das Weisswerden der gefärbten Knochen beruht vielmehr auf einer allmähligen Zersetzung des Farbestoffs, auf einer Bleichung, die aber, wie auch die Erfahrung beweist, nur sehr langsam vor sich geht. Die Benutzung der auf diese Art genauer festgestellten Wirkungsart des Krapproths auf die Knochensubstanz zu Erläuterung des Wachsthums der Knochen, müssen wir, als rein physiologisch, hier mit Stillschweigen übergehen. *(Lond. medic. Gaz.* 1839. *Nov. p.* 277—283*).*

Kleinere Mittheilungen.

Krystallisirtes Schwefelwasserstoffhydrat. Wöhler bemerkte in einer Röhre mit liquidem (condensirtem) Schwefelwasserstoff die Bildung kleiner, klarer, farbloser Krystalle. Als nach längerer Zeit die Röhre durch Zufall explodirte, geschah diess so an einem Ende, dass man noch beobachten konnte, wie die Krystallchen unter lebhafter Gasentwicklung verschwanden. — Wasser, bei 0° mit Schwefelwasserstoff gesättigt, setzt

Nichts ab. — Sättigt man aber ein bei — 18° noch nicht gefrierendes Gemisch von Alkohol (oder Essigäther) und Wasser bei dieser Temp. mit Schwefelwasserstoffgas, so zeigt sich eine eisartige, bei der geringsten Temperaturerhöhung unter Aufbrausen wieder verschwindende Krystallisation. In einer Röhre eingeschlossen, verschwanden die Krystalle eben so leicht, erschienen aber allemal bei Abkühlung auf — 18° wieder. Der Verf. hat einigemal Octaëder unterscheiden zu können geglaubt. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIII. p. 125—126.)*

Einige wesentliche Eigenschaften der Eiterkörperchen. Da neuerdings wieder Mayo die oft im Blute vorkommenden, auch von Magendie und Davy beschriebenen grossen weissen Kügelchen für Eiterkügelchen gehalten hat, eine Verwechselung, die wegen den sehr wechselnden Dimensionen der Eiterkugeln leicht ist, so giebt Gulliver im Folgenden einige wesentliche mikroskopisch-chemische Charactere der Eiterkörperchen an. In reinem Wasser werden sie sphärisch (was sie an sich nicht sind) und quellen circa um $\frac{1}{3}$ auf. Schweflige Säure bewirkt, dass die äussere Hülle durchsichtig wird und man die darin eingeschlossenen kleinern Kügelchen sehen kann; Schwefels. färbt den Eiter purpurroth, unter dem Mikroskop sieht man, dass die Hüllen verschwunden sind und die kleinen Kügelchen frei umherschwimmen; Essigsäure wirkt auf frischen Eiter, abgesehen von der Färbung, eben so; bei altem Eiter werden die Hüllen nicht vollständig gelöst. Die durch Essigs. befreiten und mit Wasser abgewaschenen kleinen Körperchen sind in Essigs. unlöslich, werden durch kochendes W. nicht verändert, und können in W. lange stehen, ohne sich zu zersetzen. *(Lond. med. Gaz. 1839. Nov. p. 201—203.)*

Flusssäure in den Zähnen. Als Beweis für die von Rees angefochtene Gegenwart des Fluors in der Zahnsubstanz sieht ein Ungenannter folgende Beobachtung an: Ein Pferdezahn stand in einem Glase mit Wasser mehrere Wochen ruhig da. Nach dieser Zeit wurde das Glas geleert und gereinigt, und man fand es oberflächlich angeätzt, so weit das W. gereicht hatte. *(Lond. med. Gaz. 1839. Nov. p. 290.)*

Die Blätter des Kirschlorbeers und die Rinde der Traubenkirsche hat auch E. Simon einigen Versuchen unterworfen und ziemlich dieselben Resultate erhalten, wie Winckler. Destill. mit absolutem Alkohol wirkt auf sie gerade, wie auf bittre Mandeln. Alkohol von 0,825 giebt dabei ein Extract, welches sich z. Th. in W. löst. Die wässrige Lösung, mit Bleiglätte geschüttelt, filtrirt und abgedampft, gab Winklers amorphes Amygdalin, welches mit Emulsin Bittermandelöl und Blausäure bildet. Durch Kochen mit Barytwasser giebt das amorphe Amygdalin eine schwer austrocknende, dem amygdalins. Baryt in äussern Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen ganz gleiche Substanz. Aus dem mit Alkohol erschöpften Rückstande der Blätter zieht W. eine durch Alkohol in Flocken fällbare Substanz aus, welche sowohl kryst. als amorphes Amygdalin zu Bittermandelölbildung zu bestimmen vermag. — Die Traubenkirschrinde, welche viel mehr Wasser enthält, als die Kirschlorbeerblätter, enthält daher auch mehr fertige Blaus., sonst aber gilt das eben Gesagte in allen Einzelheiten auch von ihr. *(Ann. der Pharm. XXXI. p. 263—265.)*

Liebig über Formeln und Aequivalente. L. billigt nicht die von Berz. im 8ten Bande seines Lehrbuchs gewählten Bezeichnungen, da sie Hypothetisches für gewiss hinstellen — auch passen sie nicht für 3fache Radikale. Eigentlich seien nur die rein empirischen Formeln zulässig. Die Uebertragung theoretischer Ansichten der Volumentheorie (Berz. Doppelatome) in die Schreibung der Formeln habe wenig genützt. Es sei wohl besser von den sogen. Atomgewichten zu den sich nie ändernden Aequivalenten (Wasser = H O) zurückzukehren. Doch müsse das freilich von Allen geschehen, wenn nicht Verwirrung entstehen solle. Man habe um so weniger Grund zu Beibehaltung der jetzigen Atomgewichte, da, wenn die spec. Gewichte der Metalle im Gaszustand bekannt wären, die Ausnahmen viel häufiger sein würden, als die Regel. *(Ann. der Pharm. XXXI. p. 35—37.)*

Japanwachs befreit Vogel durch Chlor von seinem Fettgeruche; ausgewaschen und geschmolzen ist es dann härter und weisser und dem Bienenwachs ganz ähnlich. *(Jahrb. f. prakt. Pharm. 1839. p. 230.)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Bei Aug. Hirschwald in Berlin ist so eben erschienen, und in allen Buchhandlungen zu haben:

Schulze, A. G. R. (approb. Apoth.) Compendium der officinellen Gewächse nach natürlichen Familien geordnet. Nebst einer gedrängten Uebersicht der botanischen Terminologie und Systemkunde. Für Pharmaceuten und Mediciner bearbeitet. gr. 8°. geheftet. $1\frac{2}{3}$ Thlr.

Ostern 1840 beginnt in dem pharmaceutischen Institute zu Dresden ein neuer Lehrcursus. Den Herren Pharmaceuten, welche gesonnen sind, daran Theil zu nehmen und sich an Dr. Abendroth oder an mich schriftlich melden, werden die sehr billigen Bedingungen umgehend mitgetheilt werden.

Dr. Friedr. Holl.

Aecht schwedisches Filtrirpapier, à Buch 25 Sgr., empfehlen

Hoffmann & Eberhardt
in Berlin.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

15. Februar 1840. № 7.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Fällung mehrer Metalloxyde durch Wasser, von Rose. — Sogenannter Jodstickstoff, von Marchand. — Mulder über Bleiweiss und Bleioxydhydrat. — Reduction des chroms. Bleioxyds, von Marchand. — Wackenroder über Eisenweinstein. — Zersetzung des Borax durch Honig und die Constitution des *Tartarus boraxatus*, von Storch. — Neue Beobachtung, zur Reduction der Metalle auf nassem Wege gehörend, von Osann.

Kl. Mitth. Chlorzinkammonium. — Chlorschwefelsäure. — Jod im Leberthran. — Einige aus dem Aceton entstehende Verbindungen. — Bleipflaster. — Allgemeine pharmac. Angelegenheiten.

Ueber die Fällung mehrer Metalloxyde durch Wasser, von H. Rose.

In seiner Abhandlung über Aetherbildung hatte der Verf. die Abscheidung des Aethers durch Wasser verglichen mit dem Verhalten der Wismuth-, Quecksilberoxyd- und Antimoniumoxyd-Salze. Indessen lässt sich ein noch zweckmässigerer Vergleich finden. Es giebt nämlich unter den unorganischen schwächeren Basen eine nicht unbeträchtliche Anzahl, welche aus ihren Verbindungen mit Säuren durch Wasser erst bei erhöhter Temperatur abgeschieden werden. Zu diesen gehört besonders das Eisenoxyd, das aus den Auflösungen der meisten seiner neutralen Salze durch Wasser bei erhöhter Temperatur als ein basisches Salz gefällt wird. Je verdünnter die Auflösung des Eisenoxydsalzes ist, um so niedriger braucht die Temperatur bei der Fällung zu sein, und um so vollständiger wird das Eisenoxyd gefällt, so dass bei einer gewissen Verdünnung, wie Scheerer gezeigt hat, fast gar kein Eisenoxyd in der Auflösung bleibt, sondern die ganze Masse desselben als basisches Salz sich ausscheidet. — Da stärkere Basen durch Wasser auch beim Kochen nicht gefällt werden, so hat man sich dieser Eigenschaft des Eisenoxyds bedient, um dasselbe von den Oxyden des Kobalts, des Nickels und anderer Metalle zu trennen. Auch selbst von der Thonerde, die, obgleich sie hinsichtlich ihrer Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit dem Eisenoxyde hat, aber offenbar eine stärkere Base als dieses ist, kann letzteres durch Kochen der Auflösung getrennt werden, und diese Trennung der Thonerde

und des Eisenoxyds vermittelst des Wassers bei erhöhter Temperatur ist in technischer Hinsicht von gewisser Wichtigkeit, weil bei der Fabrication des Alauns nur durch Kochen das in der Lauge enthaltene Eisenoxyd gefällt wird, und dadurch leichter von der Thonerde zu trennen ist, als das aus diesem Grunde weit nachtheiligere Eisenoxydul; obgleich das Eisenoxyd mit Schwefelsäure und Alkali einen Alaun bildet, der ganz dem Thonerdealaun analog zusammengesetzt, und, weil er auch mit diesem isomorph ist, mit ihm deshalb in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren könnte.

Wie das Eisenoxyd verhalten sich mehrere andere Basen, welche indessen alle zu den schwachen gehören, so wie auch mehrere Substanzen, die gegen starke Säuren wie Basen, gegen starke Basen aber wie Säuren reagiren, und deshalb häufig zu den Säuren gezählt werden. Es gehören hierzu die Zirconerde, die Thorerde, das Ceroxyd, das Zinnoxyd, die Titansäure, die Tantalsäure, die tellurichte Säure, auch in gewisser Hinsicht die Molybdänsäure, die Wolframsäure und die Vanadinsäure. Mehrere Verbindungen dieser Oxyde mit Säuren können sich im kalten Wasser auflösen, und werden aus der Auflösung durchs Kochen als Oxyde oder als basische Salze gefällt. Mehrere von den auf diese Weise gefällten Oxyden besitzen nach der Fällung durch's Kochen Eigenschaften, die sie vor der Auflösung in Säuren und Fällung aus denselben nicht zeigten. Sie verhalten sich indifferenter als zuvor, sind in Säuren theils schwerlöslich, theils unlöslich geworden, und verbinden sich nach der Fällung nicht unmittelbar mit ihnen, selbst wenn diese auch im concentrirten Zustand angewandt werden. Man kann zu diesen die Titansäure, das Zinnoxyd und mehrere andere rechnen. *(Pogg. Ann. XLVIII. p. 575—577.)*

Ueber den sogenannten Jodstickstoff, von Marchand.

Bekanntlich hat Millon bereits angenommen, dass der detonirende Jodstickstoff und die analogen Verbindungen Wasserstoff enthalten, vermochte aber den directen Beweis nicht zu führen. Die Wichtigkeit, welche die Bestätigung dieser Ansicht für die Geschichte der explodirenden Verbindungen überhaupt hat, veranlasste den Verf. zu einigen Versuchen, welche, ob sie gleich der Natur der Sache nach nicht quantitativ angestellt werden konnten, doch den Wasserstoffgehalt des Jodstickstoffs ziemlich befriedigend beweisen. — Man stellte den Jodstickstoff nach Mitscherlich durch Auflösung des Jods in Königswasser und Fällung mit Ammoniak dar.

1) Noch ganz feuchter Jodstickstoff, mit der möglichsten Vorsicht ausgewaschen, wurde mit chromsaurem Bleioxyd sehr vorsichtig zusammengerieben.

Die Menge betrug ungefähr 0,100 Grm. Während des Zusammenreibens wurde aber das Gemenge trocken und es erfolgte eine Detonation. Man wendete nun nicht nur das Jodpräparat, sondern auch das Bleisalz feucht an, und vermischte sie mit möglichster Vorsicht. Als die Mischung innig genug zu sein schien, brachte man sie noch feucht in eine LIEBIG'sche Verbrennungsröhre, brach deren Spitze ab, umgab sie mit warmem Sand und zog nun bei einer Temperatur von 40° trockene Luft hindurch. Erst nach 20 Stunden war die Austrocknung gänzlich vollendet. Die Röhre wurde jetzt zugeschmolzen, vorn eine Chlorcalciumröhre angebracht, das Gemenge sehr langsam und vorsichtig erhitzt, und die Temperatur nach und nach bis zum Glühen gesteigert, ohne dass ein gefährlicher Vorfall sich ereignet hätte. Dabei erhielt man in dem Chlorcalciumröhrchen eine Gewichtszunahme, wenn gleich eine höchst unbedeutende.

2) Jodstickstoff, auf die angegebene Weise bereitet und vollkommen ausgewaschen, wurde noch feucht auf einer Porcellanplatte in das Vacuum über Schwefelsäure gebracht. Er wurde dort vollständig getrocknet, mit Vorsicht daraus entfernt und unter eine sehr grosse, vollkommen trockene Glasglocke gebracht, welche indessen nicht fest auf dem Tische aufstehen durfte. In diesem Zustande ist der Jodstickstoff so sehr zur Zersetzung geneigt, dass oft schon die blosse Erschütterung seiner Unterlage hinreicht, ihn detoniren zu lassen. Man muss deshalb schon bei dem Einströmen der Luft in das Vacuum, bei dem Abnehmen der Glocke, bei dem Transport, die allerhöchste Vorsicht anwenden, wenn man nicht das Präparat verlieren und sich selbst der grössten Gefahr aussetzen will. Auch muss man die Glocke, mit der man die Verbindung bedeckt und unter der man sie detoniren lässt, sehr gross wählen, denn sonst ist eine heftige Zertrümmerung derselben fast unvermeidlich. Dass man sich selbst mindestens durch eine Drahtmaske schützen muss, braucht kaum erwähnt zu werden. Nachdem man alle diese Vorsichtsmassregeln getroffen hatte, liess man ungefähr 50 Milligrm. detoniren, bedeckte mit derselben Glocke, deren innere Seite sich mit den Producten der Detonation ausgekleidet hatte, eine neue Quantität und wiederholte den Versuch. Nachdem man sich auf diese Weise verhältnissmässig viel davon verschafft hatte, schritt man zur Untersuchung derselben. Sie enthielten so unzweifelhafte Spuren von jodwasserstoffsaurem Ammoniak, dass dadurch auf das Vollständigste die Anwesenheit des Wasserstoffes dargethan wurde.

Die Formel $J_2 N_2 H_4$ hat so viel Wahrscheinlichkeit, dass wir die gewöhnliche, $J_3 N$, aus den Lehrbüchern dadurch werden verbannt sehen. Berechnet man sie auf 100, so erhält man:

J	= 1579,50	=	88,66
N	= 177,08	=	9,94
H	= 24,96	=	1,40
	1781,54	=	100,00.

(J. f. pr. Ch. XIX. p. 1 — 5.)

Mulder über Bleiweiss und Bleioxydhydrat.

Stratingh in Gröningen stellt nach einer neuen Methode ein ganz vorzügliches Bleiweiss her. Dies veranlasste Mulder zu einer vergleichenden Untersuchung verschiedener Sorten nach folgender Methode:

Eine gewogene Menge wurde mit einem Ueberschuss von Kalkerde und destillirtem Wasser gekocht. Nach langer Zeit wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und ein Kohlensäurestrom hindurch geleitet; sie wurde sodann gekocht, filtrirt, verdampft, von Neuem filtrirt und bis zur Trockne eingedampft. Die Sorten von Krems, Holland und England gaben dabei keine wägbare Menge von essigsaurem Kalk. Man erhielt eine ungemein geringe Menge eines zerfliesslichen Salzes, welches in Alkohol löslich war, mit oxalsaurem Ammoniak einen weissen Niederschlag gab, eben so mit salpetersaurem Silberoxyd, welcher letztere sich in Ammoniak löste. Es war also Chlorcalcium, ohne Zweifel aus einer geringen Menge von Chlorblei gebildet, welches sich in dem Bleiweisse eingemengt findet. Dies Chlorblei rührt wahrscheinlich von einem geringen Kochsalzgehalte her, von welchem jedes gewöhnliche Wasser nicht frei ist; es hat sich wahrscheinlich bei dem Producte aus Krems und England während des Waschens gebildet; bei dem aus Holland kann es schon während der Bereitung selbst entstanden sein, durch die Chloralkalimetalle, welche sich im gewöhnlichen Essig finden, der zu dieser Bereitung angewendet wird. Das Weiss von Stratingh giebt kein Chlorcalcium auf dem oben beschriebenen Wege, aber einen wägbaren Rückstand von essigsaurer Kalkerde. Löst man das Bleiweiss in schwacher Essigsäure auf, so erhält man bei allem holländischen Bleiweiss einen Rückstand von metallischem Blei, Schwefelblei, schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorblei. In dem Kremser und englischen finden sich auch die beiden letztern Salze; in dem Stratingh'schen sind sie nicht in wägbarer Menge vorhanden. Liess man den, welcher das holländische Bleiweiss gab, sich in Wasser absetzen, so konnte man mit der Loupe sehr gut schwarze und weisse Partikelchen unterscheiden. Wurde das Bleioxyd, welches durch Glühen des holländischen, Kremser und englischen Bleiweisses erhalten worden war, mit Hülfe der Wärme in Salpetersäure aufgelöst, so wurde durch salpetersaure Baryterde Schwefelsäure angezeigt, namentlich in dem holländischen.

Der Wassergehalt wurde durch Erhitzung, und die Kohlensäure dadurch bestimmt, dass man das Bleiweiss verbrannte, wie bei der organischen Analyse. In dem Chlorcalciumröhrchen wird das hygroskopische und das Hydratwasser aufgefangen; bei den Sorten von STRATINGH, welche etwas Essigs. enthielten, ausserdem eine kleine Menge von Aceton; im LIEBIG'schen Kaliapparat wurde die Kohlensäure gesammelt. Diese Methode giebt die Menge der Kohlensäure mit grösserer Genauigkeit, als wenn man den Gewichtsverlust bestimmt. Nach diesen Versuchen enthielten:

Holländisches Bleiweiss.

	1.	2.	Rechnung.	3.	Rechnung.	Engl.	Kremser.
Kohlensäure	11,66	11,67	2 = 11,41	11,90	5 = 12,16	11,88	11,33
Hygrosk. W.	0,34	0,34		0,29	2	0,25	0,23
Hydratw.	2,12	2,09	1 = 2,33	1,92	2 = 1,96	1,92	2,15
Bleioxyd	86,36	86,24	3 = 86,26	85,71	7 = 85,87	85,95	86,11
	100,48	100,34	100,00	99,82	100,00	100,00	99,82
Chlorcalcium u. essigs. Kalk	0,55			0,44		0,33	0,15

STRATINGHS Bleiweiss.

	1.	2.	3.	4.	Rechnung.
Kohlensäure	11,87	12,31	12,54	12,22	3 = 12,72
Hygrosk. Wasser	0,56	0,44	0,76	0,55	
Hydratwasser	2,01	1,81	1,37	1,75	1 = 1,72
Essigsäure			0,43	0,12	
Bleioxyd	85,67	85,52	84,90	85,74	4 = 85,56
	100,11	100,08	100,00	100,38	100,00

Der grössere Essigsäuregehalt des STRATINGH'schen Bleiweisses machte einige Vorsichtsregeln bei der Analyse nöthig. Bei der Analyse No. 4. brachte man eine bestimmte Menge Bleiweiss auf den Boden einer Verbrennungsröhre und legte darauf eine dicke Schicht von Kupferoxyd, dieses wurde erhitzt, darauf das Bleiweiss, so dass die Dämpfe desselben über jenes streichen mussten.

Die angeführten Versuche beweisen, dass das reine Bleiweiss des Handels weder ein neutrales noch basisches kohlensaures Bleioxyd ist, sondern ein Gemenge von einem Carbonat und einem Hydrat, welches man noch nicht im isolirten Zustande kennt; ferner dass das holländische und selbst das englische und Kremser Bleiweiss in Beziehung auf das darin enthaltene Hydrat schwankt; dass sich ausser diesen beiden Körpern eine sehr geringe Menge von essigsaurem Bleioxyd, von Chlorblei, von schwefelsaurem Bleioxyd darin befindet, und dass endlich das holländische Bleiweiss ausserdem noch Schwefelblei und metallisches Blei enthält. Das Bleiweiss von STRATINGH

unterscheidet sich durch eine grössere Menge an Carbonat, durch seine Abwesenheit des Bleies, Schwefels, des Sulfats und Chlorürs, aber es enthält dagegen eine grosse Menge Acetat. Soll man diesem letzteren den grösseren Werth des Bleiweisses von STRATINGH zuschreiben, und die Eigenschaft, sich im Dunkeln unverändert zu erhalten, wenn man es mit Mohnöl angerieben auf Glas gestrichen hat? Es scheint vielmehr, dass der Hydratgehalt die Ursache dieser Veränderung sei, und dass sich das Bleiweiss um so besser im Dunkeln erhält, je weniger es davon enthält. Das Kremserweiss, welches bei der Analyse am wenigsten kohlensaures Salz gab, verändert seine Farbe am ersten und am stärksten, während ein neutrales Carbonat, welches ich selbst bereitet hatte, mit Mohnöl gemischt, selbst im Dunkeln ganz unverändert blieb. Bei der Bereitung des Bleiweisses muss man daher darnach streben, die Menge des kohlensauren Salzes zu vergrössern und die des Hydrats zu vermindern. Diese Methode kann aber nur mittelst eines Stromes von Kohlensäure erreicht werden.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Bleioxyd sich mit der Kohlensäure verbindet, findet übrigens in dem Bleiweiss einen kräftigen Widerstand, und man muss die Ursache desselben in der innigen Verbindung suchen, in welcher es sich mit dem Carbonat selbst befindet. Die Essigsäure würde ihrerseits bei der Bereitung des Bleiweisses durch einen Gasstrom ein Hinderniss entgegensetzen, wenn sie als basisches Bleisalz darin vorhanden wäre. Die Analyse eines französischen oder schwedischen wird es zeigen, ob ausser Hydratwasser sich darin eine bemerkbare Menge von Essigsäure findet. Es ist sehr schwierig, ein neutrales Bleicarbonat durch Fällung eines neutralen Bleisalzes mittelst eines kohlensauren Alkali's zu erhalten. Durch die geringste Verschiedenheit in der Zusammensetzung des letzteren enthält das Bleicarbonat entweder Hydrat, oder ein Doppelsalz, oder ein basisches Bleisalz, z. B. basisches Acetat.

Das Bleioxydhydrat, welches oben in dem Bleiweiss angenommen wurde, ist noch nicht isolirt worden. PAYEN hat ein krystallisirtes Hydrat kennen gelehrt, welches aus 3 At. Bleioxyd und 1 At. Wasser besteht. Ein Hydrat von derselben Zusammensetzung bildet sich bei Fällung von essigsaurem Bleioxyd mittelst kaustischen Kali's und Digestion des Niederschlags mit einem Ueberschuss an Kali. Es wurde reines essigsaures Bleioxyd durch reines Kali niedergeschlagen, die Flüssigkeit entfernt und der Niederschlag mit einem Ueberschuss von Kali lange Zeit gekocht, um das basische Acetat zu zersetsen. Das Oxyd wurde mit kohlensäurefreiem Wasser gewaschen in einem verschlossenen Apparat. Der wohl ausgewaschene Niederschlag wurde in einen kleinen Raum über Schwefelsäure gebracht. Nachdem er dort 14 Tage geblieben war, wurde er in einem Strom von trockener und koh-

lensäurefreier Luft bei 100° — 180° getrocknet; der Gewichtsverlust war 2,69; 2,39; 2,41 p. c., also der Formel 3 Pb O + aq. entsprechend. *(J. f. pr. Ch. XIX. p. 70—79.)*

Ueber die Reduction des chroms. Bleioxyds, von Marchand.

Folgende Versuche wurden durch die vom Verf. gemeinschaftlich mit Erdmann gemachte Beobachtung, dass das zu organischen Analysen benutzte chroms. Bleioxyd wieder Sauerstoff an der Luft anzog, hervorgerufen.

Das chroms. Bleioxyd, welches zu diesen Versuchen diente, war durch Fällung von salpetersaurem Bleioxyd mit überschüssigem sauren chromsauren Kali und sehr sorgfältiges Auswaschen bereitet worden. Vor dem Versuche wurde das Salz erhitzt, so dass es vollkommen trocken angewendet wurde. Bei dem Erhitzen nimmt es eine dunkelrothe Farbe an, welche sich selbst dem Zinnoberroth nähern kann; nach dem Erkalten verschwindet sie völlig wieder. War aber das Salz geschmolzen, so ist es eine dunkelbraune Masse, welche ein gelbbraunes Pulver giebt. Kühlt man das schmelzende Salz sehr schnell ab, indem man kaltes Wasser darauf giesst, so nimmt es eine rothe Farbe an, welche sich nicht weiter verändert und auch im Pulver ähnlich erscheint.

Manche meinen, dass man bei der organischen Analyse, wenn man mit chromsaurem Bleioxyde verbrennt, eine sehr starke Hitze anwenden müsse. Dies ist ein Irrthum, indem sowohl Kohle als Wasserstoff das chromsaure Salz sehr leicht reduciren.

Erhitzt man chromsaures Bleioxyd in einem Wasserstoffstrome, so beginnt bei einer nicht sehr hohen Temperatur, welche noch lange nicht die Glühhitze erreicht hat, das Salz zu erglühen, während eine grosse Menge von Wasser gebildet wird. Die gelbe Farbe des Salzes verschwindet dabei gänzlich und geht in eine schwarze über, während man darin kleine Metallkügelchen zerstreut findet, welche oft so klein sind, dass man sie mit der Loupe aufsuchen muss. Es verlor 10,87 p. c. Sauerstoff. Dieser Verlust kann durch ein anhaltenderes und stärkeres Erhitzen gesteigert werden.

Sodann wurde über das reducirte Salz Sauerstoff geleitet, während es erhitzt wurde. Schon bei einer gelinden Einwirkung der Wärme verbrannte die Masse mit sehr lebhaftem Glanze und nahm dabei eine braune Farbe, wenigstens theilweise, an, welche nach dem Erkalten sehr deutlich hervortrat. Es fand dabei eine Gewichtszunahme von 7 p. c. statt.

Die oxydirte Masse, welche jetzt also erst 3,7 p. c. Sauerstoff verloren hatte, wurde wieder im Wasaerstoff reducirt; sie verlor dabei 8 p. c. Durch

Glühen im Sauerstoffgase, welches dieselben Erscheinungen wie vorher veranlasste, nahm die Masse weniger auf als zuvor; u. s. f.

Als Endresultat ergab sich, dass 11,8 p. c. verloren worden war, während die letzte Oxydation nur 6,2 p. c. hinzuführen konnte. In dem chromsauren Bleioxyde sind enthalten 19,54 p. c. Sauerstoff. Es betragen 11,8 p. c. also fast $\frac{5}{8}$ des ganzen Sauerstoffgehaltes. Die Reduction, wenn sie vollständig ist, findet also so statt, dass alles Bleioxyd zu metallischem Blei, alle Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird.

$$\begin{array}{rrr} 2\,Cr + 6\,O & 2\,Pb. + & 2\,O \\ 3\,O & & 2\,O \\ \hline 2\,Cr + 3\,O, & 2\,Pb. & \end{array}$$

Bei der Oxydation durch Sauerstoff wird ungefähr die Hälfte des verlornen Sauerstoffs wieder ersetzt, und zwar um so leichter, wenn das metallische Blei nicht durch zu starke Hitze zusammengeschmolzen ist und sich vielmehr in fein vertheiltem Zustande befindet. Aber nicht allein das Blei, sondern auch das Chromoxyd ist im Stande, Sauerstoff aufzunehmen. Wird Chromoxyd für sich im Sauerstoffgase erwärmt, so kann man es nicht in Chromsäure verwandeln. Sehr leicht geschieht dies bekanntlich bei Anwesenheit von Alkalien. Um ein recht inniges Gemenge von Chromoxyd und Bleioxyd zu erhalten, suchte man das chromsaure Bleioxyd durch Hitze so zu zersetzen, dass alle Chromsäure in Chromoxyd verwandelt wurde. Die Temperatur muss zu diesem Versuche ungemein hoch sein, und es dauert sehr lange, ehe aus dem Salze eine beträchtliche Menge Sauerstoff ausgetrieben werden kann.

Das auf diese Weise erhaltene Gemenge erhitzte man, fein gepulvert, in einem Strome von Sauerstoff. Es wurde nicht im Geringsten verändert und es fand durchaus keine Gewichtszunahme statt. Dennoch musste bei der Oxydation des reducirten Salzes Sauerstoff von dem Chromoxyde aufgenommen worden sein, da im Ganzen 6,2 p. c. absorbirt waren, während der ganze Sauerstoffgehalt des Bleioxyds in dem Salze nur 4,89 p. c. beträgt.

Man schmolz daher von Neuem 2,057 Grm. chromsaures Bleioxyd in der durch Sauerstoff angefachten Aetherflamme. Wurde über das gepulverte Gemenge jetzt Sauerstoff geleitet, so nahm dasselbe sehr wenig davon auf.

Es wurde nun endlich ein inniges Gemenge von Chromoxyd und überschüssigem Bleioxyd bereitet und dieses bis zum Glühen erhitzt, während Sauerstoff hinüber geleitet wurde. In dem Gemenge befanden sich 0,445 Grm. Chromoxyd. Nachdem die Gewichtszunahme aufgehört hatte, war dieselbe bis auf 0,066 Grm. gestiegen. Die Substanz hatte dabei ihre grüne Farbe in eine bräunliche umgeändert. In 0,445 Grm. Chromoxyd sind 0,132 Grm. Sauerstoff enthalten, also noch einmal so viel, als dasselbe aufgenom-

men hatte. Es nimmt also 1 At. Chromoxyd beim Glühen mit Bleioxyd $1\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff auf. Dies giebt:

$$2\ Cr.\ 3\ O + 2\ Pb\ O + 1\tfrac{1}{2}\ O \text{ oder}$$
$$Cr\ O_3, Pb_2\ O_2 + Cr\ O\ 1\tfrac{1}{2}.$$

Es ist also dasselbe Gemenge, welches sich bildet, wenn das chromsaure Bleioxyd für sich geschmolzen wird. *(J. f. pr. Ch. XIX. p. 65—69.)*

Wackenroder über Eisenweinstein.

Es existiren bekanntlich verschiedene Ansichten über die Constitution der verschiedenen officinellen weinsauren Doppelsalze, in welche Eisen eingeht. Der Verf. zeigt nun, dass die *globuli tartari martiati* eben sowohl, als der *tartarus ferruginosus* Eisenoxydul und Eisenoxyd zugleich enthalten. Man darf der wässrigen Auflösung der *globuli tartari martiati* nur etwas Salzsäure und dann theils Kaliumeisencyanid, theils Kaliumeisencyanür hinzufügen, um sich zu überzeugen. Das quantitative Verhältniss beider Oxyde mag ein variables sein. Es liess sich auch nichts anderes erwarten, da die Eisenoxydulsalze mit nicht flüchtigen Säuren nur bis zu einem gewissen Grade an der Luft in Eisenoxydsalze übergehen. Dasselbe Gemenge von beiden Oxyden des Eisens findet sich auch in den *globul. tartar. martiat.*, welche man mit Hülfe von Salpetersäure leicht bereiten kann. Fügt man nämlich einem mit Wasser angerührten Brei von 10 Grm. feiner Eisenfeile und 40 Grm. gepulverten gereinigten Weinstein einige Tropfen, im Ganzen 20 bis 25 Tropfen Salpetersäure in längeren Zwischenräumen hinzu, so wird bei gelinder Digestion schon innerhalb ein paar Tagen ein Eisenweinstein erzeugt, welcher dem gewöhnlichen, nur durch langwierige Digestion hervorzubringenden, Präparate ganz gleich ist. Während der Digestion verschwindet aus demselben die Salpetersäure bis auf eine unbedeutende Spur. Dass man übrigens bei Bereitung des Eisenweinsteins die Eisenfeile nicht durch den schwerlöslichen Eisenhammerschlag ersetzen kann, wie Dörffurt vorschlug, ist bekannt.

Höchst auffallend ist der Umstand, dass, wie es scheint, ganz dieselbe Mischung von weinsteinsaurem Eisenoxyd, Eisenoxydul und Kali entsteht, wenn Eisenoxydhydrat mit *cremor tartari* digerirt wird, gemäss der Vorschrift zur Darstellung des *tartarus ferruginosus* in der Preuss. und Sächs. Pharmakopöe. Bei genauer Befolgung der erwähnten Vorschrift erhält man *tartarus ferruginosus* an Gewicht $\frac{1}{10}$ mehr, als der angewendete *cremor tartari* betrug. Es darf jedoch die Digestion des Gemenges aus gepulvertem gereinigtem Weinstein, Eisenoxydhydrat und Wasser nicht länger fortgesetzt werden, als bis die Masse eine weiche Extractconsistenz angenommen hat.

Dieser *tartarus ferratus* von dunkelgrüner, nach dem Zerreiben gelbgrüner Farbe, löst sich leicht und völlig klar in kaltem Wasser auf. Die verdünnte Auflösung besitzt eine gelblich-grüne, die concentrirte eine dunkelgelbgrüne Farbe. Sie röthet das Lackmuspapier stark. — Aetzkali färbt die Auflösung dunkelbraun, beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Kochen entsteht aber ein voluminöser Niederschlag und das Eisen scheidet sich vollständig ab. War die Auflösung verdünnt, so besteht der Niederschlag fast ganz in Eisenoxydhydrat, war sie aber concentrirt, so ist er schwarzbraun, ähnlich dem durch Fällung hervorgebrachten *Aethiops martialis*, und besteht aus Eisenoxyd und Eisenoxydul. Die Fällbarkeit des Eisenoxyds aus dem Eisenweinstein durch Kali wird zwar allgemein nicht angenommen; nichtsdestoweniger beruht diese Annahme auf einem Irrthum. — Kohlensaures Natron färbt die Auflösung grünlich-braun. — Aetzammoniak bringt auch beim Kochen keine Trübung hervor, sondern die Flüssigkeit behält ihre braune Farbe und ihre Klarheit bei. Ein geringer Zusatz von Salzsäure zu der erwärmten Flüssigkeit bringt jedoch einen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrats hervor, der aber auf Zusatz von mehr Salzsäure verschwindet. Es ist möglich, dass derselbe basisches weinsteinsaures Eisenoxyd ist, wie Dulk glaubt. — Essigsaures Natron färbt die Flüssigkeit dunkelrothbraun, bewirkt aber auch beim Kochen keine Trübung, selbst wenn eine kleine Menge von Salssäure hinzugefügt worden. — Phosphorsaures Natron neutralisirt die Auflösung vollkommen, färbt sie dunkelolivengrün, trübt sie jedoch nicht, selbst beim Kochen nicht. Fügt man aber nun noch essigsaures Natron hinzu, so entsteht ein grünlich-weisser Niederschlag und keine Spur von Eisen bleibt in der Flüssigkeit zurück. Versetzt man die Auflösg. des *tartarus ferratus* mit phosphorsaurem Natron und dann mit ein wenig Salzsäure, so schlägt sich besonders beim Erwärmen sogleich ein weisser, voluminöser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd zu Boden, ganz in derselben Weise, wie dieses geschieht, wenn eine saure Auflösung des phosphorsauren Eisenoxyds mit essigsauren Alkalien vermischt wird. Fügt man der Auflösung des *tartarus ferratus* ziemlich viel phosphorsaures Natron und Salzsäure und dann die nöthige Menge von essigsaurem Natron hinzu, so scheidet sich beim Kochen alles Eisenoxyd als weisses phosphorsaures Eisenoxyd ab, und in der Flüssigkeit bleibt alles Eisenoxydul als phosphorsaures Eisenoxydul aufgelöst. Letzteres ist in der filtrirten Flüssigkeit leicht zu erkennen, an dem allmälig sich bildenden grünlichen Niederschlage durch Aetzkali, an dem hellblauen durch Kaliumeisencyanür, an dem Klarbleiben der mit Schwefelwasserstoffwasser vermischten sauren Flüssigkeit, an der geringen rothen Färbung derselben durch Schwefelcyankalium nach vorangegangenem Zusatze von Salzsäure u. s. w. — Kaliumeisencyanid erregt in

der Auflösung sofort einen starken von Berlinerblau, welcher jedoch auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure sich noch vermehrt und schneller absetzt, während die Flüssigkeit eine gelbgrünliche Farbe annimmt. — Kaliumeisencyanür bringt nur eine grüne Färbung der Auflösung hervor. Indessen bildet sich auf Zusatz von etwas Salzsäure sogleich ein starker Niederschlag von Berlinerblau, dessen Volumen, nachdem er sich aus der fast farblosen Flüssigkeit abgeschieden hat, ungefähr $\frac{1}{4}$ mehr beträgt, als das Volumen des durch Kaliumeisencyanid hervorgebrachten Berlinerblaues. — Gallusaufguss färbt die Auflösung dunkelblau und macht sie undurchsichtig. Sie klärt sich auch nicht auf Zusatz von Essigsäure, selbst nicht nach mehren Tagen. — Schwefelwasserstoffwasser erregt in der Auflösung sogleich eine grauschwarze Trübung. Hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas bringt, wie immer, in den Auflösungen des Eisens in organischen Säuren einen reichlichen schwarzen Niederschlag hervor, jedoch ist die Fällung des Eisens niemals vollständig.

Aus diesen Reactionen geht hervor, dass ein guter Theil des Eisenoxyds während der Digestion mit Weinstein zu Oxydul reducirt wird. Dieses kann aber nur auf Kosten der Weinsteinsäure geschehen, und so entsteht die Frage, welche Veränderung die Weinsteinsäure dabei erleidet?

Obgleich dem Verf längst bekannt war, dass die *globuli tartari martiati* im Ganzen dasselbe Verhalten zeigen, so wurden dennoch aufs Neue einige vergleichende Versuche angestellt, und zwar sowohl mit frisch bereiteten *globulis tartari martiati* aus einer Apotheke, als auch mit solchen, die vor 15 Jahren sorgfältig bereitet und während dieser ganzen Zeit in einem nur mit Papier verbundenen Glase aufbewahrt wurden. Der Hauptunterschied beruht nur in dem angewendeten rohen Weinstein und in der fast unvermeidlichen Beimengung von metallischem Eisen in den Stahlkugeln. Dieses nebst einem grauen schleimigen Rückstand von weinsteinsaurem Kalk hinterbleibt beim Zerreiben der Weinsteineisenkugeln mit kaltem Wasser. War bei der Bereitung der *globul. tart. mart.* die Digestion mit Eisenfeile nicht lange genug fortgesetzt worden, so bleibt eine grosse Menge metallischen Eisens zurück beim Auflösen des Präparats in kaltem Wasser, und die Flüssigkeit reagirt stark sauer. Im entgegengesetzten Falle zeigt sie nur eine schwach saure Reaction. Nach dem Volumen der Berlinerblauniederschläge zu urtheilen, welche Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid in beiden Auflösungen hervorbringen, enthält das stark saure Präparat ungefähr dieselben Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul, wie das schwach saure und wie der mit Eisenoxydhydrat bereitete *tartarus ferruginosus*. Nur darin, dass die gut gesättigten *globuli tartari martiati* wenig oder gar keine freie Säure enthalten und daher mit Kaliumeisencyanid nicht geradezu

einen Niederschlag von Berlinerblau geben, dürfte der vorzüglichste Unterschied liegen. Uebrigens verhält sich die wässrige Auflösung der Weinsteineisenkugeln ganz so, wie die Auflösung des *tartar. ferruginosus.* Beim Kochen mit Aetzkali wird ebenfalls alles Eisen vollkommen niedergeschlagen als Eisenoxyd-Oxydulhydrat. *(Arch. der Pharm. XXI. p.* 65—71.*)*

Ueber die Zersetzung des Borax durch Honig und die Constitution des *Tartarus boraxatus*, von Storch.

Wenn man Borax in Honig auflöst oder bereits in Wasser aufgelösten mit Honig vermischt, so reagirt diese Vermischung, wenn nicht ein überaus grosses Verhältniss von Borax genommen wurde, sauer. Der Geschmack wird deutlich säuerlich, und übergiesst man eine solche Auflösung mit etwas Alkohol, so röthet in Kurzem dieser blaue Lackmusstreifen; giesst man ihn ab und setzt einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, so wird auch Kurkumäpapier roth gefärbt. Letztere Reaction tritt selbst ohne Zusatz von Schwefelsäure besonders deutlich hervor an aufgeschabter Kurkumäwurzel. Da nicht ein jeder Honig einen gleichen Gehalt der ihm eigenthümlichen Säuren besitzt, so ist auch dessen Fähigkeit zu besagter Zersetzung ungleich. Dies mag die Ursache sein, dass solche beim böhmischen Honige um die Hälfte geringer war als beim gereinigten des Handels; denn während 20 Gran des ersten 13,6 Gran Borax zu zersetzen vermochten, war dieselbe Quantität des letzten fähig $26\frac{2}{3}$ Gran Borax zu zerlegen, indem erst von diesem Puncte an der Borax seine alkalische Reaction behielt. Ebenso folgt daraus, dass nur jener Rosen- oder Pfingstrosenhonig in dieser Hinsicht auf den Borax energischer einwirken kann, zu welchem, wie von Einigen wegen Erhöhung der Farbe geschieht, eine Mineralsäure, gewöhnlich verdünnte Schwefelsäure, zugesetzt worden ist. Liegt nun dem Arzte daran, den Borax unverändert — nämlich mit seiner alkalischen Eigenschaft — in einem Linctus aufgelöst zu wissen, so müsste dieser nur im einfachen Zuckersyrup, welcher gegen den Borax indifferent ist, verordnet werden.

Während in W. einzeln vom Borax nur $\frac{1}{12}$, vom Weinstein gar nur $\frac{1}{130}$ — $\frac{1}{150}$ kalt auflösbar ist, löst kaltes W. durch 12stündige Digestion von den genannten im Verhältniss von 1 : 3 zusammengemischten Salzen $\frac{1}{5}$ auf. Steigert man die Temperatur, so wird dieses Vermögen erhöht, und man erhält, wenn der Weinstein rein war, bei hinreichend vorhandenem Wasser, eine klare Auflösung, welche, zur Trockne abgedampft, $\frac{7}{8}$ eines weissen sauer reagirenden im gleichen Gewichte kalten Wassers auflöslichen Salzes — den Boraxweinstein — liefert. Aus Duflos's Versuchen geht

hervor, dass der Borax nur allein sein dreifaches Gewicht Weinstein aufzulösen vermag. Betrachten wir das Verhältniss und den stöchiometrischen Werth der fraglichen Salze, dann deren Wassergehalt, und vergleichen jenen des producirten Boraxweinsteins, so wird man versucht, bei dem bekannten Streben der Weinsäure nach complicirten Verbindungen und der Eigenschaft der Borsäure zuweilen in basischen Rollen aufzutreten, sich vorzustellen, als habe das krystallisirte Kalibitartrat sich mit dem wasserfreien Natronbiborat verbunden, und 100 Gewichtstheile beständen aus:

15,03 Borax
81,20 Weinstein
3,77 Wasser
100.

Aus der Eigenschaft des Borax aber, auf nassem Wege leicht zersetzt zu werden, dann aus jener des Boraxweinsteins, dass ein Zusatz von Weinsäure aus demselben Weinstein fällt, lässt sich, übereinstimmend mit den unternommenen Analysen folgern, dass beim Zusammentreffen des Weinsteins mit dem Borax auf nassem Wege, erster zu einfach-weinsaurem Kali sich reducirt; der zweite Antheil Weinsäure ist auch in zureichender Menge vorhanden, um mit dem Natron des Borax einfach-weinsaures Natron zu bilden und die isolirte Borsäure zu sättigen. Diese Doppelsäure nun ist so fest gebunden, dass sie vom Weingeiste nicht aufgelöst wird, sowie überhaupt der Boraxweinstein im Alkohol unlöslich ist, beim Sättigen mit kohlensäuerlichem Ammoniak aber sich sehr leicht auflöst; vom Wasser gehen nur 3 Atome mit in die neue Verbindung und man muss von 20 Gewichtstheilen Borax und 60 Gewichtstheilen Weinstein, zusammen 80, auch 70, oder $\frac{7}{8}$ Boraxweinstein erhalten.

Die Formel für dieses Präparat wäre daher ähnlich der von Duflos:

$$\dot{Na}\,\overline{T} + 3\,\dot{K}\,\overline{T} + \dddot{B}_2\,\overline{T}_2 + 3\,Aq.$$

und der stöchiometrische Werth = 835,477 (O = 10), welcher auch dem nach der ersten Ansicht gefolgerten gleich ist; in 100 Gewichtstheilen wären daher enthalten:

$$\dot{Na}\,\overline{T}\ 14{,}5 + \dot{K}\,\overline{T}\ 51{,}4 + \dddot{B}\ 10{,}4 + \overline{T}\ 20 + Aq.\ 3{,}7.$$

(Arch. der Pharm. XXI. p. 72—75.)

Eine neue Beobachtung, zur Reduction der Metalle auf nassem Wege gehörend, von Osann.

Levol hat neuerdings die Beobachtung gemacht, dass, wenn man in einem Platintiegel eine Kupferauflösung mittelst Eisen reducirt, auch der Platintiegel sich mit Kupfer überzieht, wenn das Eisen denselben berührt.

Osann hat nun eine Abänderung dieses Versuches aufgefunden, welche für diese Art von Metallfällungen von Interesse ist. Wenn man nämlich in den mit Kupferlösung gefüllten Tiegel, anstatt unmittelbar das Eisenstängelchen hineinzustellen, dieses in eine unten und oben offene Glasröhre steckt und den Boden des Tiegels damit berühren lässt, so bildet sich nur ein Kupferniederschlag auf dem Platin von der Grösse der Oeffnung der Glasröhre. Obwohl im Innern der Glasröhre das Eisen sich mit Kupfer überzieht, so bleibt doch die innere Wand des Platintiegels unverändert. Dieser Versuch gelingt besonders leicht und gut, wenn man sich jener blauen Flüssigkeit bedient, welche man durch Behandlung des Kupfers mit einer Salmiakauflösung erhält.

Da dieser Versuch ganz dem analog ist, in welchem in Salzsäure Platin mit Zink berührt wird, so war es interessant zu versuchen, wie dieser unter gleichen modificirenden Umständen ausfallen würde. Es wurde daher in einen Platintiegel verdünnte Salzsäure gegossen, hierauf ein an seinem untern Ende nicht abgeschliffenes Glasröhrchen bis auf den Boden gehalten und in dasselbe ein Zinkstängelchen gesteckt. Der Angriff der Salzsäure auf das Zink war in der Röhre sehr heftig. Ausserhalb derselben konnte anfänglich gar kein Beschlag von Gas an den Wänden des Platintiegels bemerkt werden. Nur am Boden des Tiegels und zwar in der Weite der Röhre fand ein geringer Beschlag von Wasserstoffgasblasen statt. Dieser verbreitete sich nach einiger Zeit etwas, doch war er immer sehr gering und nicht in Vergleich zu bringen mit dem Beschlage, der ohne die modificirende Glasröhre stattgefunden haben würde.

Man änderte den Versuch in der Art ab, dass man die Glasröhre mit Kitt auf dem Boden des Tiegels befestigte und hierdurch die Gemeinschaft der Flüssigkeit in der Röhre mit der aus der Röhre unterbrach. Der Erfolg war, dass sich jetzt gar kein Beschlag von Wasserstoffgas auf dem Platintiegel zeigte.

Diese beiden Versuche sind nach einer Annahme des Verf., nach welcher bei diesen Ausscheidungen zugleich Attraction und Repulsion stattfinden, leicht zu erklären. Das ausgeschiedene Kupfer ist mit dem Eisen gleichnamig elektrisch, wird also von diesem abgestossen, und das Platin ist durch die Berührung negativ-elektrisch geworden und zieht nun vermöge dieser Beschaffenheit das Kupfer an. Befindet sich das Eisen in der Glasröhre, so kann diese Wanderung des Kupfers zu dem Platin nicht stattfinden, weil die Glasröhre auf ganz mechanische Weise diese verhindert. Dieselbe Erklärung passt auch für die Ausscheidung und das Auftreten des Wasserstoffes am Platin. *(J. f. pr. Ch. XVIII. p. 489—492.)*

Kleinere Mittheilungen.

Chlorzinkammonium. Bisher wusste man nur durch Persoz, dass Chlorzink Ammoniakgas absorbire. Golfier-Besseyre hat eine Verbindung dargestellt, welche sehr leicht in Tafeln oder Prismen (von rechtwinklich vierseitiger Basis, oft zur sechsseitigen abgestumpft) krystallisirt, sich in W. äusserst schnell und leicht unter Kälteentwicklung auflöst, in der Wärme in ihre Bestandtheile zerfällt und dadurch wichtig ist, dass sie sich besser als irgend ein anderes Mittel eignet, Metalloberflächen zur Verbindung mit andern Metallen (Löthung, Verzinnung u. s. w.) vorzubereiten, so zwar, dass man mit Anwendung desselben Kupfer und Eisen leicht mit Zinn, Zink und selbst Blei, Zink mit Zinn und Blei, ja sogar Blei mit Zinn überziehen kann, was von grosser technischer Wichtigkeit ist. Man kann nun die billigen Zinkgefässe durch Verzinnung haltbarer machen, Eisengefässe durch Bleiüberzüge gegen Schwefelsäure und Flusssäure schützen u. s. w. Das Salz darf aber nicht in Pulvergestalt, sondern nur als Auflösung angewendet werden, wenn man gewiss reüssiren will; was eigentlich auch vom Borax gilt. *(Ann. de Ch. et de Phys.* 1839. *Juill. p.* 344—346*).*

Ueber Chlorschwefelsäure. Regnault konnte seine Chlorschwefelsäure bis jetzt nicht direct darstellen. Vorigen Monat Juni gelang es aber in starkem Sonnenlichte, ein Gemenge von Chlorgas und schwefligs. Gas zur Vereinigung zu bringen. Es bildete sich allmählig eine weisse Flüssigkeit (aus 5 Flaschen von 20 Litres Inhalt erhielt man 20 Grammen), welche, durch Destillation über Quecksilber gereinigt, ein spec. Gewicht = 1,659 bei 20° hatte, bei 77° kochte. Das spec. Gew. des Dampfes war 4,665, die Kochung fordert 4,652. Die Gase vereinigten sich nicht vollständig; bei einer gewissen Verdünnung scheint die Verwandtschaft zu schwach zu werden. *(Ann. de Ch. et de Phys.* 1839. *Aout. p.* 445.*)*

Jod im Leberthran. L. Gmelin, welcher früher einmal im Leberthran kein Jod finden konnte, hat jetzt in einem Bergerleberthran dasselbe ebenfalls nachgewiesen. Er macht darauf aufmerksam, dass die durch Ausziehung der verkohlten Thranseife mit Alkohol erhaltene Salzmasse schon durch blosse Behandlung mit Schwefels. und Stärkmehl eine Jodreaction giebt. Die geglühte Salzmasse scheint also unterjodigs. Kali zu enthalten, jedenfalls aus dem Jodkalium durch das überflüssig einwirkende Kali bei der Verkohlg. gebildet. Es scheint daher besser die Thranseife nicht zu verkohlen, sondern durch Schwefels. zu zersetzen, das schwefels. Kali krystallisiren zu lassen, den Rest abzudampfen, mit Alkohol auszuziehen und das so erhaltene Salz auf Jod zu prüfen, als wenn es Jodkalium enthielte. — Der helle jodfreie Thran, welchen der Verf. früher untersuchte, war Seehundsthran, welcher, so wie der dunklere Südseethran *(south whale oil)* im Handel oft statt des Leberthrans vorkommt. *(Ann. der Pharm. XXXI. p.* 321—325.*)*

Einige aus dem Aceton entstehende Verbindungen, nach Plantamour. Der Verf. stellte aus einem Essiggeist das Mesitylen nach Kane's Vorschrift dar und fand es zusammengesetzt, wie jener. Die unter dem unreinen Mesitylen befindliche saure schwere Flüss. enthält nach Pl. nur schweflige S. und Essigs., welche sich durch Behandlg. mit Kalkhydrat leicht trennen und nachweisen lassen. Die Essigs. ist also entstanden durch

Oxydation des Acetons auf Kosten der Schwefelsäure. — KANE's Mesityl-unterphosphorige S. konnte PL. nicht darstellen. Als er ganz nach K. verfuhr, ging viel Aceton und etwas Mesityljodid über; der Rückstand setzte keine Krystalle ab. Bei Verdünnung mit Wasser bildete er zwei Schichten, von denen die obere wahrscheinlich Mesityljodid, die untere, stark saure, aber phosphorige S. war, wie sich durch Darstellung und Untersuchung des Kalksalzes erwies. Ausserdem hatte sich gelbrothes Phosphoroxyd abgesetzt. *(Ann. der Pharm. XXXI. p. 326—328.)*

Bleipflaster werden von MONHEIM ausgezeichnet schön in einem Zinnkessel bereitet, welcher von einem kupfernen Mantel umgeben ist und durch Wasserdämpfe erwärmt wird. *(Jahrb. f. pr. Pharm. 1839. p. 230.)*

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheiten.

Durch besondere Mitwirkung der Apotheker Herren Dr. MEURER in Dresden, BÄRWINKEL in Leipzig und KIRSCH in Penig ist die Errichtung eines neuen, das Königreich Sachsen umfassenden, Kreises des norddeutschen Apothekervereins zu Stande gekommen. Dr. MEURER ist Vicedirector dieses Kreises, und ein bedeutender Theil der Apotheker, besonders des östlichen Sachsens, hat bereits seinen Beitritt erklärt.

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Anzeige.

Pharmaceuten, welche ihrer Studien und Prüfungen wegen sich nach Berlin begeben wollen, finden in dem dortigen pharmaceutischen Institute jederzeit, insbesondere aber Ostern und Michaelis im Jahre freundliche Aufnahme, und werden ihnen die neuerdings modifizirten, überaus billigen Bedingungen auf portofreie Briefe gern mitgetheilt. Die jährlich steigende Anzahl der Mitglieder des Instituts, ist für dasselbe die beste Empfehlung.

Professor Dr. Lindes.

Ostern 1840 beginnt in dem pharmaceutischen Institute zu Dresden ein neuer Lehrcursus. Den Herren Pharmaceuten, welche gesonnen sind, daran Theil zu nehmen und sich an Dr. O. R. Abendroth oder an mich schriftlich melden, werden die sehr billigen Bedingungen umgehend mitgetheilt werden.

Dr. Friedr. Holl.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

22. Februar 1840. № 8.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Vorläufige Notizen über die Einwirkung des Chlors und Broms auf Indigblau, von Erdmann. — Untersuchungen über den Senf und das Senföl, von Boutron und Frémy und von Bussy. — Chemische Untersuchung der Hopfenkeime, von Leroy. — Ueber *Cortex Geoffraeae jam.* und *surinam.*, *Cort. Sebipirae*, Jamaicin und Surinamin, von Winckler. — Versuche über das Bleichen des Wachses mittels Terpentinöl und Chlor, von Schmidt.

Kl. Mitth. Dr. Meurer über Bereitung des Rosenwassers aus Rosenöl. — Ueber erstes Schwefelnatrium. — Darstellung und Benutzung der Ueberchlorsäure und Chlorsäure. — Untersuchung der Mineralquelle von Schwalheim.

Vorläufige Notizen über die Einwirkung des Chlors und Broms auf Indigblau; von O. L. Erdmann.

Die Versuche wurden mit einem aus der Küpenflüssigkeit mit Salzs. gefällten, an der Luft ausgewaschenen, mit Alkohol ausgekochten, noch etwa $\frac{1}{2}$ p. c. Gyps enthaltenden Indigblau angestellt. — Chlor und Brom wirken ganz gleich auf das Indigblau, es werden daher nur die Chlorverbindungen angegeben werden; jeder derselben entspricht vollkommen eine ähnliche Bromverbindung, deren Name sich von selbst ergiebt.

Behandelt man in W. angerührtes Indigblau mit Chlor und destillirt die Masse, so sammeln sich unter dem Destillat, welches Ammoniak und vielleicht etwas Ameisens. enthält, wenige weisse Schüppchen an. Dieses Chlorindopten ist schmelzbar, flüchtig, dabei z. Th. zersetzbar, löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem W., sehr leicht in Alkohol, giebt mit Kali eine krystallisirbare Verbindung, ist $= C_8 H_4 Cl_4 O$.

Die Hauptmasse des Destillationsrückstandes bildet bekanntlich ein rothgelber, körniger Körper. Durch wiederholtes Auskochen löst er sich in W. bis auf einen harzigen Stoff — Chloranilharz. Aus den wässrigen Lösungen setzt sich beim Erkalten ein rothgelbes krystallinisches Pulver ab. Dieses löst sich in siedendem Alkohol mit Zurücklassung von etwas Gyps. Beim Erkalten giebt die Lösung rothgelbe, prismatische, durchsichtige Krystalle. Diese Krystalle erschienen unter dem Mikroscope völlig gleichartig,

dennoch variirte ihre Zusammensetzung ausserordentlich, eben so wie die des rothen Pulvers. Nach vielen fruchtlosen Versuchen gelang es endlich nachzuweisen, dass diese Substanz ein Gemenge von zwei einander in allen ihren Eigenschaften überaus ähnlichen Verbindungen ist. Der wesentlichste Unterschied liegt in ihrer etwas verschiedenen Löslichkeit in Alkohol und in der Zusammensetzung.

Man trennt beide durch sehr oft wiederholtes Umkrystalliren in Alkohol, wobei das Chlorisatin zuerst anschiesst und das Bichlorisatin aufgelöst bleibt. Die vollständige Trennung gelingt nur schwer, wenn man nicht mit grösseren Mengen arbeitet.

Das Chlorisatin krystallisirt in orangegelben, durchsichtigen, vierseitigen, glänzenden Prismen oder Blättchen. Es ist geruchlos, schmeckt bitter, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem löslich; leichter in Alkohol. Die Auflösung reagirt nicht auf salpetersaures Silberoxyd. Sie ist neutral. An der Luft erhitzt schmilzt das Chlorisatin und verbrennt mit russender Flamme unter Hinterlassung von viel Kohle. In einem verschlossenen Rohre erhitzt sublimirt es theilweise unverändert. Seine Zusammensetzung ist $C_{16} H_8 N_2 Cl_2 O_3$.

In Kali löst es sich in der Kälte mit rother oder violetter Farbe. Beim Erhitzen verschwindet diese Färbung, die Flüssigkeit wird hellgelb und setzt beim Erkalten ein Kalisalz in glänzenden Blättern ab. Dieses Salz enthält eine neue Säure, welche aus dem Chlorisatin durch Aufnahme von Wasser entsteht — Chlorisatinsäure. Diese kann nicht isolirt werden. Essigs. zersetzt die Salze derselben in der Kälte nicht. Die Mineralsäuren aber fällen daraus Chlorisatin, das sich allmälig in Krystallen ausscheidet. Auf diese Weise erhält man das Chlorisatin am leichtesten vollkommen rein, indem man sich eines durch wiederholtes Umkrystallisiren in Alkohol völlig gereinigten Kalisalzes bedient. Das Kalisalz ist sehr leicht in W., schwerer in Alkohol löslich, es bildet hellgelbe glänzende Blättchen von bitterem Geschmacke, die kein Krystallwasser enthalten. Seine Zusammensetzung ist $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_4 + KO$. Das Silbersalz hat eine entsprechende Zusammensetzung. Es gab das Atomgewicht der Säure = 2318, während das berechnete 2305 ist. Das Barytsalz verbindet sich in zwei Verhältnissen mit Wasser, in dem einen nimmt es 1, in dem andern 3 At. Wasser auf. Setzt man zu der Auflösung von chlorisatinsaurem Kali ein aufgelöstes Bleisalz, so entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, der aber nach einigen Minuten eine prachtvolle Scharlachfarbe annimmt. Unter dem Microscope sieht man, dass die Röthung durch eine Krystallisation des Bleisalzes bedingt ist. Der formlose, gelbe Niederschlag verwandelt sich zu rothen dendritischen Krystallen oder körnigen Massen. Das rothe Bleisalz enthält 2 At. Wasser.

Bei 160° getrocknet, wird es ziegelroth und ist dann wasserfrei. Beim Vermischen des chlorisatinsauren Kali's mit der Lösung eines Kupfersalzes entsteht im ersten Augenblicke ein gelbbrauner Niederschlag. Dieser nimmt aber plötzlich eine blutrothe Farbe an und setzt sich als ein körniges Pulver zu Boden. Dies geschieht nur sehr spät bei Anwendung von essigsaurem, sehr schnell aber bei schwefelsaurem Kupferoxyd.

Bichlorisatin. Diese Verbindung bildet die letzten Anschüsse aus der weingeistigen Lösung des gechlorten Indigs. Um es zu reinigen, wird es wiederholt in schwachem Alkohol umkrystallisirt. Obwohl es sich in grösserer Menge zu bilden scheint, als das Chlorisatin, so sind doch nur die letzten Anschüsse rein. Das Bichlorisatin gleicht in seinen Eigenschaften so sehr dem Chlorisatin, dass es fast unmöglich ist, sie ohne die Analyse zu unterscheiden. Die Löslichkeit in Wasser oder Alkohol ist grösser beim Bichlorisatin. Seine Zusammensetzung ist $C_{16} H_8 N_2 Cl_4 O_3$.

Mit Kali behandelt, verwandelt sich das Bichlorisatin in Bichlorisatinsäure, deren Salze denen der Chlorisatinsäure überaus ähnlich sind. Fällt man das Kalisalz in der Kälte mit einer Mineralsäure, so erhält man einen gelben Niederschlag, der sich in vielem Wasser leicht löst. Unter der Luftpumpe kann er ohne Zersetzung getrocknet werden. Bei 100° giebt er Wasser ab und verwandelt sich in Bichlorisatin. Dieselbe Veränderung erleidet die Lösung der Bichlorisatinsäure in Wasser schon bei etwa 60°. Die hellgelbe Lösung wird orange und setzt Bichlorisatin ab.

Das bichlorisatinsaure Kali krystallisirt in perlmutterglänzenden Krystallen, die 2 At. Wasser enthalten. Das entwässerte Salz ist $C_{16} H_{10} N_2 Cl_4 O_4 + KO$. Das Barytsalz krystallisirt in goldgelben Prismen, die 2 At. Wasser enthalten, welches sie erst bei sehr hoher Temperatur verlieren. Das Atomgewicht der Säuren ergab sich aus dem Barytsalze zu 2747,7, was genau mit dem berechneten übereinstimmt. Das Bleisalz fällt als gelber, flockiger, Niederschlag zu Boden, welcher sich nicht röthete. Durch Fällung des bichlorisatinsauren Kali's mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhält man zuerst einen voluminösen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrats. In wenigen Augenblicken wird dieser flockig und grünlichgelb, zuletzt nimmt er eine prächtige blutrothe, fast carminrothe Farbe an und fällt als schweres Pulver zu Boden. Unter dem Microscope sieht man, dass der zuerst entstehende Niederschlag vollkommen amorph ist und dass der Uebergang in Gelbgrün auf einer Krystallisation beruht, bei welcher die ganze Masse plötzlich in Zusammenhäufungen krystallinischer Verästelungen übergeht. Im Momente des Rothwerdens verschwinden die Krystalle und statt derselben erscheinen unregelmässig gestaltete rothe Körner. Das rothe bichlorisatinsaure Kupferoxyd ist von einer sehr schönen rothen Farbe. Beim Drücken und

Reiben mit einem harten Körper nimmt es Goldglanz an. Seine Zusammensetzung wurde = $C_{16} H_{10} N_2 Cl_4 O_4$ gefunden. (Kupferoxyd berechnet 15,3 — gefunden 15,25.)

Behandelt man eine Auflösung von Chlorisatin in Alkohol mit Schwefelwasserstoff, so wird sie entfärbt, indem Schwefel und ein neuer Körper niederfallen, welcher als das Hydrür des Chlorisatins betrachtet werden kann. Leichter erhält man diesen Körper durch Auflösen von Chlorisatin in Schwefelwasserstoffammoniak. Die Auflösung erfolgt in verdünntem Schwefelwasserstoffammoniak sehr leicht. Beim Stehenlassen und sofort beim Erwärmen fällt ein weisser Niederschlag zu Boden. In concentrirtem Schwefelwasserstoffammoniak bildet sich die Verbindung ohne vorherige Auflösung. Dieser Körper, Chlorisatyd, ist $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_3$. In der Wärme zersetzt er sich unter Abgabe von Wasser. Entsprechend ist das Bichlorisatyd $C_{16} H_{10} N_2 Cl_4 O_3$, das gewöhnlich gelbweiss oder rosenroth erscheint.

Behandelt man das Chlorisatyd und Bichlorisatyd mit Kali, so verwandeln sie sich in zwei Säuren, Chlorisatydsäure und Bichlorisatydsäure. Die Kalisalze ähneln im Aeussern dem chlorisatinsauren Kali. Aus ihren Lösungen fällen Säuren weisse Niederschläge, welche die Säuren zu sein scheinen. *(Ann. der Pharm. XXXIII. S. 129—136.)*

Untersuchungen über den Senf und das Senföl, von Boutron und Frémy, und von Bussy.

Die beiden Arbeiten, welche wir hier mitzutheilen haben, bilden die Anfangspunkte zweier unabhängig von einander begonnener Untersuchungen. Beide sind ohne alle Kenntniss der werthvollen neueren Arbeiten von C. Simon (Centralbl. 1838. *p.* 476 u. 815) über diesen Gegenstand ausgeführt.

Boutron und Frémy gingen wie Simon von der Ansicht aus, dass die Bildung des äth. Senföls Analogie mit der Bildung des Bittermandelöls haben möge. Es gelang ihnen, aus dem schwarzen Senf ein Emulsin zu isoliren, welches in Wasser löslich, durch eine Wärme von 70—80° und durch Alkohol, Schwefelsäure und Kali coagulirbar ist. — Aus der durch Alkohol erschöpften Senfkleie zieht kochendes Wasser eine sehr bittre geruchlose Substanz aus, welche in Berührung mit Senfsamenemulsin bei gewöhnlicher Temp. und noch besser bei 30—40° C viel äth. Senföl entwickelt. — Auch über den weissen Senf kamen sie zu einigen Resultaten, welche den Simon'schen ähnlich sind. Nach ihnen entsteht indessen der scharfe Stoff nur durch gegenseitige Einwirkung des Sulphosinapisins und Emulsins; dabei soll sich doch auch Schwefelcyanwasserstoff bilden; ganz

wie bei Einwirkung des Emulsins auf Amygdalin Cyanwasserstoff entsteht. Das Emulsin des weissen Senfs giebt übrigens mit der bittern geruchlosen Substanz des schwarzen Senfs ebenfalls äth. Senföl.

Bussy hat die beiden Substanzen, welche nach ihm die Bildung des äth. Senföls unter gleichzeitiger Concurrenz von Wasser vermitteln, isolirt und näher studirt. Er nennt die dem Emulsin analoge Myrosyn, die andere Myronsäure *(acide myronique)*.

Die Myronsäure ist im schwarzen Senfsamen als Kalisalz enthalten. Bei ihrer Darstellung kommt es zunächst darauf an, das Myrosyn unwirksam zu machen, um keinen Verlust an Myronsäure zu erleiden. Zu dem Ende wird das Mehl des schwarzen Senfs bei 100° getrocknet, das fette Oel abgepresst und der Rückstand im Deplecementsapparate mit Alkohol von 85°, erst kalt, dann bei 50—60° ausgezogen. Als Apparat dazu empfiehlt sich ein kupferner, unten mit einem Hahne versehener, mit einem Mantel (zu Dampfheizung) umgebener Cylinder, mit dessen Deckel ein Condensationsrohr für die Alkoholdämpfe in Verbindung steht. Ist die Masse fast völlig durch den Alkohol erschöpft, so presst man sie aus und behandelt sie mit kaltem oder warmem Wasser. Der Auszug wird zur Syrupsdicke eingedampft und dann mit schwachem Alkohol vermischt, wodurch eine klebrige Substanz ausgefällt wird. Die davon getrennte Flüss. liefert beim Abdampfen unmittelbar myronsaures Kali, dessen Krystalle durch Abwaschen mit schwachem Alkohol gereinigt werden. Mutterlauge und Waschwässer enthalten nur wenig myrons. Kali, fettes Oel und einige künftig noch zu beschreibende Substanzen. — Durch Zersetzung des myrons. Kali's (100 Th.) mittels Weinsäure (38 Th. kryst.), Einengung der Flüssigkeit und Behandlung mit Alkohol erhält man einen Niederschlag von Weinstein und eine Lösung von Myronsäure.

Die Myronsäure lässt sich nur als syrupartige, bitter schmeckende, sauer reagirende, geruch- und farblose Masse erhalten, welche sich in der Hitze leicht zersetzt, ohne flüchtig zu sein. Auch die wässrige Lösung zersetzt sich bei längerem Kochen unter Schwefelwasserstoffentwicklung. In Alkohol löst sich die Myronsäure auf, nicht aber in Aether. Sie giebt mit Kali, Natron, Ammoniak und Baryt krystallisirbare, mit Kalk, Bleioxyd und Silberoxyd amorphe Salze ohne Geruch und von bitterlichem Geschmacke; Alle geben, mit Myrosynlösung gemengt, ätherisches Senföl.

Das Kalisalz, welches im Senfsamen enthalten ist, giebt grosse, durchsichtige, luftbeständige, in Wasser sehr lösliche, in absolutem Alkohol unlösliche Krystalle, von bitterem, kühlendem Geschmack. Es reagirt nicht auf Pflanzenfarben; bei 100° giebt es kein Wasser und verändert sich auch sonst nicht; bei höherer Temp. aber zersetzt es sich, bläht sich auf und schmilzt

unter einem ähnlichen Geruche, wie verbrennendes Pulver; die volûminöse Kohle liefert durch Einäscherung schwefels. Kali. Salpetersäure löst das myrons. Kali auf; bei Erhitzung der Lösung wird dieselbe unter Entwicklg. rother Dämpfe roth und salpeters. Baryt schlägt dann schwefels. Baryt nieder. Die wässrige Lösung des myrons. Kali's wird weder von Silbersolution, noch von Barytwasser, essigs. Blei, Sublimat, Chlorcalcium gefällt. Weinsäure und Platinchlorid weisen das Kali wie gewöhnlich nach.

Die Myronsäure besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel.

Myrosyn. Dieser Stoff, welcher in den Senfsamen das Emulsin ersetzt — indem er allein die Bildung des äth. Senföls (nicht aber an seiner Statt Emulsin, Synaptase, Hefe oder Eiweiss*) aus der Myronsäure bedingen kann — ist auch im weissen Senf enthalten. Man erhält daher äth. Senföl, wenn man einen wässrigen Auszug des schwarzen Senfs, in welchem vorher das Myrosyn congulirt war, mit weissem Senfpulver anrührt oder mit einem wässrigen Auszuge des weissen Senfs vermischt. Man erhält das Myrosyn am besten, wenn man weissen Senf mit kaltem Wasser auszieht, den Auszug filtrirt, bei nicht über 40° zu dünner Syrupsconsistenz abdampft, mit Alkohol vorsichtig fällt, den Niederschlag wieder in W. löst und abermals abdampft. Das Myrosyn ist so dem Eiweiss ganz ähnlich, hält auch, ausser etwas schwefels. Kalk, jedenfalls noch Eiweiss zurück, wie die Synaptese im Emulsin. Es ist in Wasser löslich; die klare, klebrige, beim Schütteln schäumende Lösung coagulirt durch Hitze, Alkohol und Säuren, und wirkt dann nicht mehr auf myronsaure Salze. Wie das Emulsin, so kann auch unter dem längern Einflusse des Wassers das coagulirte Myrosyn seine frühern Eigenschaften wieder erlangen; also auch ein mit Alkohol oder verdünnten Säuren behandeltes Senfpulver durch längeres Einteigen mit Wasser wieder fähig werden, Senföl zu geben. Die characteristischste Eigenschaft des Myrosyns bleibt die, in Wechselwirkung mit W. und myrons. Salzen äth. Senföl zu geben. Bei Vermischung der Lösungen beider zeigt sich indessen der Geruch nicht augenblicklich, sondern fängt erst nach 5—6 Minuten an, sich allmälig zu entwickeln, und man erhält dann durch Destillation — welche durch die Klebrigkeit der Flüssigkeit erschwert wird — äth. Senföl. Dabei trübt sich die Flüssigkeit und es bildet sich ein Absatz. Dieser Absatz ist in Aether unlöslich, rahmartig, stickstoffhaltig und besteht aus lauter der Hefe ähnlichen, aber kleineren Kügelchen. Er hat keine weitere Wirkung auf myrons. Kali. *(J. de Pharm. 1840. Janv. p. 39—50.)*

* So wie er umgekehrt bei der Bittermandelölbildung die Synaptase nicht ersetzen kann.

Chemische Untersuchung der Hopfenkeime, von Leroy.

Als Resultat dieser nur qualitativen Untersuchung ergiebt sich, dass die Hopfenkeime Asparegin, ein Harz, ein Oel, Gerbstoff, Aepfelsäure und äpfels. Kalk, Extractivstoff, Zucker, rothen Farbstoff, Schleim und Eiweiss enthalten.

Der Verf. presste aus den abgewaschnen Hopfenkeimen den Saft aus. Derselbe war klar, gelb, schmeckte süsslich, reagirte sauer, trübte sich aber bald an der Luft, indem er etwas Schaum und einen Bodensatz bildete; nach 24 Stunden ruhigen Stehens filtrirte man.

Das klare, gelbliche, sauer reagirende und süsslich schmeckende Filtrat liess durch Erwärmung auf 70—75° coagulirtes Eiweiss fallen; filtrirt, zur Syrupsconsistenz gebracht und mit Alkohol behandelt, liess es Gummi oder Schleim fallen; bei Abdampfung der weingeisthaltigen Flüssigkeit schied sich an der Oberfläche eine stark riechende ölige Flüssigkeit ab, welche man abnahm. Die geklärte Lösung gab endlich durch freiwillige Abdampfung eine Menge kleiner Kryställchen. Diese letztern wurden auch erhalten, als man eine Portion von Eiweiss befreiten Saftes etwas eindampfte und einige Tage stehen liess. Die darüber stehende Flüss. enthielt freie Aepfels., welche durch Bleizucker gefällt werden konnte. — Die abgewaschenen und aus W. umkrystallisirten Krystalle waren hart, weiss, rhomboedrisch oder sechsseitig prismatisch, durchsichtig, geruch- und fast geschmacklos, in 60 Th. W., weniger gut in Alkohol löslich, von saurer Reaction, in der Hitze vom Verhalten stickstoffiger Körper. Also jedenfalls Asparagin.

Der Niederschlag, welcher sich in dem ausgepressten Safte gebildet hatte, war Anfangs grau, wurde aber an der Luft weinroth (welche Färbung wohl auch zuweilen an wässriger Abkochung von Hopfenkeimchen beobachtet wird); roch wie die oben erwähnte ölige Substanz, schmeckte süsslich. Durch lange und wiederholte Behandlung mit Alkohol von 0,837 zog man den Zucker und die ölige Substanz aus, und es blieb eine geruch- und geschmacklose, an der Luft hornartig eintrocknende Masse — Eiweiss — zurück.

Jene ölige Substanz, welche sowohl aus dem Safte, als aus dem Niederschlage erhalten wurde, war bräunlichgelb, von anfangs süssem, später aber im Schlunde kratzendem Geschmack und ranzigem Geruche. In Aether löste sie sich vollständig. Durch freiwillige Verdunstung gab diese Lösung einen Rückstand von weisslichen Körnern, die von bräunlichem Oele bedeckt waren; durch Schütteln mit Wasser und Absetzenlassen liess sich das Oel von den Körnern trennen. — Die Körner waren weiss, von mildem Geschmack, schwachem Geruch, in Alkohol und Aether löslich; aus der alkoholischen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirbar, bei 70—75° ohne

Schmelzung zersetzbar. Die Lösung reagirte sauer, fällte Bleizucker, Silbersolution und Kupfervitriol. — Das Oel war gelblichbraun, von penetrant ranzigem Geruche, kratzendem Nachgeschmacke, sauerer Reaction, in Alkohol und Aether löslich, in der Hitze z. Th. in weissen Dämpfen flüchtig, z. Th. sich verdickend und bräunend. *(J. de chim. méd.* 1840. *Janv. p.* 1—18.*)*

Ueber *Cortex Geoffraeae jam.* und *surinam.*, *Cort. Sebipirae*, Jamaicin und Surinamin, von F. L. Winckler.

Nach des Verf. Erfahrung kommt die *cort. Geoffr. surin.* nur in einer stets gleichen Sorte vor; die jamaicanische Rinde gehört jedoch jetzt zu den Seltenheiten. Sie wird häufig durch hellere Stücke der surinamischen Rinde verfälscht; selbst Guajacrinde hat der Verf. statt derselben erhalten. Die Rinden sind übrigens in Goebels Waarenkunde gut beschrieben. Ein Zufall setzte den Verf. in Besitz einer zu Versuchen hinreichenden Menge ächter jamaicanischer Rinde. Aus derselben wurde leicht das krystallisirte Jamaicin dargestellt. Dasselbe ist dem Berberin sehr ähnlich; es giebt aber mit Schwefelsäure und Kleesäure krystallisirbare Salze und wird von essigs. Blei in blassgelben Flocken gefällt. Uebrigens geben mit Jamaicinlösung, Gerbstoff, Sublimat und Schwefelcyankalium canariengelbe, Jodkalium, Brechweinstein (sehr gering) und Goldchlorid gelbe Niederschläge mit überstehender gelber klarer Flüssigkeit, salpers. Silber, schwefels. Kupfer und Eisenchlorür mehr graugelbe oder braune N. mit überstehender klarer grüngelber Flüssigkeit; Eisenchlorid bewirkt eine dunkelgraubraune Färbung ohne Trübung, nach einiger Zeit Ausscheidung blassgelber Krystallnadeln in der hellen Flüssigkeit.

Weniger leicht liefert die surinamische Rinde das Surinamin. Des Verf. Versuche darüber sind folgende:

8 Unzen feingepulverter surinamischer Wurmrinde wurden mit 96 Unzen 80procentigen Weingeists einige Tage bei + 40° bis 50° C digerirt, die Tinctur nach dem Erkalten colirt, ausgepresst und filtrirt. Sie erschien filtrirt völlig klar, gesättigt hellröthlichbraun, schmeckte schwach zusammenziehend, hintennach schwach bitterlich und gab mit Eisenchlorid einen reichlichen, dunkelgraubraunen, flockigen Niederschlag. Der grösste Theil des Weingeists wurde abfiltrirt, der noch 6 Unzen betragende Rückstand im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingeengt, und mit 12 Unzen destillirten Wassers erhitzt. Nach dem Erkalten fand sich eine beträchtliche Menge einer bröcklichen, durch Eisenchlorid eine dunkle Farbe annehmenden, in Wasser unlöslichen, in Weingeist mit braunrother Farbe leicht löslichen

Verbindung ausgeschieden; diese wurde durchs Filter getrennt, das klare hellgelbbraune Filtrat so lange mit kleinen Portionen drittelessigsauren Bleioxyds versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgte, dieser durchs Filter getrennt, das im Filtrate gelöste überschüssige Bleisalz durch verdünnte Schwefelsäure vollständig zersetzt, die von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Bleioxyde abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade langsam abgedunstet. Hierbei lagerte sich an den Wänden der Abrauchschaale nach und nach ein dünner Ueberzug einer schmutzigweissen Substanz ab, und dieses dauerte fort, bis die Flüssigkeit fast Syrupsconsistenz angenommen hatte.

Diese Substanz war unreines Surinamin. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen gewesen war, sammelte man das Surinamin auf einem Filter, und erhielt dasselbe durch Abwaschen mit kaltem destillirten Wasser so weiss, dass nochmaliges Auflösen mit kochendem Wasser und Krystallisirenlassen zur vollständigen Reinigung ausreichte.

Das auf diese Weise erhaltene Surinamin betrug 15 Grane, stellte eine voluminöse, locker zusammenhängende, leichte, kreideweisse, matt perlmutterglänzende, fast geruch- und geschmacklose, krystallinische Substanz dar, welche unter der Loupe als ein Conglomerat sehr feiner Säulchen und federartig gruppirter, fadenförmiger Krystalle erschien. Das Surinamin löst sich fast nicht in kaltem Wasser und 80procentigem Weingeist, gar nicht in Aether, am reichlichsten in kochendem Wasser, in geringerer Menge in kochendem Alkohol, und scheidet sich beim Erkalten der heiss bereiteten Auflösungen stets in sehr dünnen krystallinischen Rinden wieder aus.

Die gesättigte Auflösung des Surinamins in Wasser verhält sich völlig indifferent gegen Lackmusblau, Curcumagelb und Sulfosinapisin, Gerbestoff, Leimlösung, Kleesäure, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd, Brechweinstein, schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Zinkoxyd. Ueber der Weingeistflamme vorsichtig erhitzt, scheint sich ein Theil Surinamin unverändert zu verflüchtigen, und sublimirt, der grösste Theil aber schwärzt sich, und giebt Dämpfe aus, welche denen des sich zersetzenden Chinins sehr ähnlich riechen, zuletzt bleibt eine voluminöse Kohle, welche sich ohne Rückstand verbrennen lässt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Surinamin ohne Färbung, beim Erhitzen bräunt sich die Lösung; verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen dasselbe ebenfalls sehr leicht, und verdunstet man die gesättigte Salzsäurelösung im Wasserbade zur Trockne, so hinterbleibt ein farbloser, durchscheinender, nicht krystallinischer Rückstand, welcher beim Uebergiessen mit Wasser milchweiss wird, und auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd reichlich Chlorsilber ausgiebt. Da diese Verbindung Lackmus röthet, so scheint kein neutrales salzsaures Salz zu bestehen. Höchst concentrirte Salpetersäure

löst das Surinamin ebenfalls ohne Färbung, beim Erhitzen der Lösung im Wasserbade entwickelt sich reichlich salpetrige Säure, es hinterbleibt zuletzt ein in Wasser mit gelber Farbe löslicher Rückstand, dessen Lösung säuerlich schmeckt, und durch Kalkwasser intensiv braungelb gefärbt wird, ohne Kleesäuregehalt zu verrathen. Die blaue Färbung, welche HUETTENSCHMID bei der Behandlung des Surinamins mit salpetriger Salpetersäure beobachtete, stellte sich bei wiederholten Versuchen, mit und ohne Anwendung von Wärme, nicht ein; der Grund hiervon dürfte vielleicht in der verschiedenen Darstellungsweise des Surinamins zu suchen sein.

Der Verf. stellte ferner vergleichende Reactionsversuche mit *Cort. Geoffr. jamaic., surinam.* und *cort. Sebipirae,* einer der helleren surinamischen sehr ähnlichen Rinde an. Man prüfte von jeder Rinde ein durch kalte Digestion von 60 Gran Rindenpulver mit 4 Unzen dest. W. bereitetes Infusum und ein aus 60 Gran Rindenpulver mit 5 Unzen dest. Wassers bereitetes Decoct (4 Unzen Colatur). Die Ergebnisse der Versuche sind in Folgendem enthalten:

Cort. Geoffr. jamaicensis. Das Infusum ist klar, bräunlichgrüngelb, schmeckt widerlich bitter, schäumt beim Schütteln. Es wird von Leimlösung kaum getrübt, von Gerbstoff hellgelb und vollständig gefällt, von Eisenchlorid nur verdunkelt (mit der Zeit scheiden sich fedrige Kryställchen ab), von Sublimat hellgelb und vollständig gefällt, von Brechweinstein gar nicht verändert, von Jodsäure erst nach längerer Zeit schwach dunkelrothbraun, von Schwefelcyankalium sogleich stark hellgelb, von oxals. Ammoniak unbedeutend weiss krystallin. gefällt. Das Decoct zeigt einen dem Columbodecocte ähnlichen Geruch, ist dunkler gefärbt, als das Infusum, verhält sich aber sonst im Wesentlichen ebenso.

Cort. Geoffr. surinamensis. Das beim Schütteln stark schäumende Infusum ist braungelb und von fadem, bitterlichem Geschmacke. Es wird von Brechweinstein gar nicht, von Schwefelcyankalium, oxals. Ammoniak, Sublimat, Gerbstoff und Thierleim nur nach längerer Zeit kaum bemerkbar, gelblichweiss und flockig gefällt, von Jodsäure getrübt und nach längerer Zeit schwach bräunlichgelb niedergeschlagen, von Eisenchlorid verdunkelt und mit der Zeit rothbraun gefällt, ohne Entfärbung der Flüssigkeit.

Das Decoct ist dunkelrothbraun, klar, von schwach lohartigem Geruche und ähnlichem Geschmacke, es verhält sich gegen Reagentien wie das Infusum, nur sind die Reactionen stärker; besonders der dunkelbräunlichrothe N. durch Eisenchlorid und der gelbbraune durch Jodsäure.

Cort. Sebipirae. Das Infusum ist hellweingelb, ebenfalls schäumend, von eigenthümlichem, ziemlich stark bitterem Geschmacke. Es wird

von Schwefelcyankalium gar nicht, von Thierleim höchst unbeträchtlich, gelblich, von Jodsäure nach längerer Zeit schwach, blassbräunlichgelb, gefällt, von Eisenchlorid dunkelröthlichbraun gefärbt, ohne Trübung, von Gerbstoff stark gelblichweiss, von Sublimat und Brechweinstein schwach, weisslich, von oxals. Ammoniak ebenfalls unbedeutend weiss gefällt.

Das gegen Reagentien sich eben so verhaltende (nur mit Eisenchlorid mit der Zeit auch einen unbedeutenden Niederschlag gebende) Decoct ist weingelb, nicht ganz klar, von eigenthümlichem Geruche, weidenartig bitterem Geschmacke. *(Jahrb. f. pract. Pharm.* 1839. *p.* 157—162.*)*

Versuche über das Bleichen des Wachses mittels Terpentinöl und Chlor, von Xav. Schmidt.

Es ist bereits durch Ostermaier (Centralbl. 1834. *p.* 603) bekannt, dass Terpentinöl die Bleichung des gelben Wachses zu befördern geeignet ist. Der Verf. stellte darüber Versuche an, aus welchen hervorgeht, dass sowohl in der Wärme, als in der Kälte, im Schatten und im Lichte, in freier Luft und bei abgehaltener Luft, ein ziemlich geringer Terpentinölzusatz die Bleichung gelben Wachses mit der Zeit zu bewirken vermag; doch wird der Process durch Wärme, durch Sonnenlicht, wie es scheint auch durch Luftzutritt, und durch Vergrösserung des Terpentinölzusatzes beschleunigt. Es ist namentlich deswegen vortheilhaft, den Process durch Erwärmung des Wachses mit Terpentinöl, öfteres Umschmelzen oder Aussetzen an die Sonne zu befördern, weil der Bleichprocess erst als beendigt angesehen werden kann, wenn das zugesetzte Oel verdunstet ist, nach zu langer Berührung des Wachses und Oels aber eine vollständige Trennung beider nicht mehr möglich ist, ohne dass ihre Eigenschaften verloren gehen. — Am schnellsten gelang die Bleichung bei einem Verhältnisse von 8 Th. gereinigten gelben Wachses auf $1\frac{1}{2}$—2 Th. Terpentinöl, Erwärmung bis zu anfangender Einwirkung und Verdampfung des Oels und dem Aussetzen an das Sonnenlicht. In 6—8 Tagen war die Bleichung vollendet. Ueber das Zusammenschmelzen des Wachses mit dem Terpentinöl gelten folgende Regeln: Man erhitze nicht zu stark, sonst färbt sich die Masse braun und wird stinkend. Nach jedesmaligem Umschmelzen scheidet sich eine feine, pulverige, schwarze Substanz aus, welche das Wachs verunreinigen würde und die weisse Farbe desselben nicht zum Vorschein kommen liesse. Zu diesem Behufe hat der Verf. das Wachs nach dem Umschmelzen durch ein Tuch getrennt. Man schmelze das Wachs mit dem Oele entweder in Glas, Porcellan, gewöhnlich glasirten irdenen Geschirren, oder in Holzgefässen zusammen.

Der Verf. stellte auch einige Versuche an über die Eigenschaften eines auf solche Weise gebleichten Wachses, gegenüber einem auf die gewöhnliche Art gebleichten. Aus den angestellten Versuchen ergab sich Folgendes: Jenes hatte mit diesem dieselbe Farbe gemein, war von der gewöhnlichen Wachsconsistenz, liess selbst beim Erhitzen keinen Terpentinölgeruch erkennen und schmolz bei derselben Temperatur, wie Bienenwachs (+ 40° R.). In Alkohol war es ebenfalls schwer löslich, und seine alkoholische Lösung liess beim Erkalten reines Cerin fallen, welches dem aus Bienenwachs bereiteten in jeder Beziehung ähnlich war. Eine Kerze aus dem mittelst Terpentinöls gebleichtem Wachse gefertigt, brannte ebenfalls mit heller, nicht russender, Flamme, ohne einen unangenehmen Geruch nach Terpentinöl zu verbreiten. Mit Fett zusammengeschmolzen, ertheilte solches Wachs demselben eine ähnliche Consistenz, wie gewöhnlich gebleichtes Wachs, und liess sich zur Verfertigung einer Pommade sehr gut gebrauchen.

Aus den einzelnen Versuchen über die oben angegebenen Verhältnisse theilen wir nur Folgendes mit:

8 Th. gelbes Wachs und 1 Th. Terpentinöl zusammengeschmolzen und bis zu anfangender Verdampfung des Oeles erwärmt, dann in eine dünne Tafel ausgegossen, zeigten im Schatten und in der Kühle nach 3 Wochen kaum eine Veränderung; nach abermaligem Umschmelzen trat schon nach 14 Tagen eine merkliche Bleichung ein; im Sonnenlichte war auch ohne Umschmelzen schon nach 8 Tagen die Bleichung bemerkbar, bei zweimaligem Umschmelzen in 3 Wochen vollendet. Bei $1\frac{1}{2}$ Th. Terpentinöl auf 8 Th. Wachs zeigte sich unter denselben Umständen jede Veränderung schneller. Auch längere Zeit fortgesetztes Schmelzen des Wachses mit dem Terpentinöl unter Ersatz des verdampfenden Oeles beschleunigte den Bleichprocess, wenn die Masse nachher wie oben behandelt wurde. Dagegen zeigte sich die Einwirkung etwas langsamer, wenn man 8 Th. gelben Wachses schmolz und erst als es fast erkaltet war, unmittelbar vor dem Ausgiessen, 1 Th. Terpentinöl zusetzte; durch Vermehrung des Terpentinölzusatzes wurde jedoch auch hier eine entsprechende Beschleunigung des Processes erlangt. — In allen diesen Fällen war bei vollendeter Bleichung auch der Terpentinölgeruch gänzlich aus dem Wachse, welches nun die oben angegebenen Eigenschaften zeigte, verschwunden.

Die Veränderung des Terpentinöls und Wachses bei gegenseitiger längerer oder stärkerer Einwirkung erläutern folgende Versuche:

Gelbes Wachs wurde geschmolzen, in dünne Platten ausgegossen, und nach dem Erkalten in ein Cylinderglas, welches Terpentinöl enthielt und mit einem Korke verschlossen war, gelegt. Nach ein paar Tagen glich die ganze Masse einem dicken Brei, und das Wachs fing auf seiner Oberfläche sich

zu bleichen an. Man rührte, nachdem sich das Wachs nach einigen weiteren Tagen nicht mehr zu verändern schien, Alles untereinander, und liess das Glas unbedeckt stehen, wodurch das Wachs binnen 3 Tagen gänzlich gebleicht wurde. Nun stellte sich die Frage auf: wie lässt sich das Terpentinöl von dem Wachse trennen, ohne dass das gebleichte Wachs zerstört wird? Zu diesem Behufe brachte man einen Theil der Masse in einen kleinen gläsernen Destillationsapparat und fing an, gelinde und vorsichtig zu erhitzen. Zuerst ging etwas unverändertes Terpentinöl über, allein bald färbte sich die Masse bräunlichgelb, nahm einen stinkenden empyreumatischen Geruch an, und es schied sich ein kohlenähnliches Pulver aus.

Auf 8 Th. zerkleinerten gelben Wachses brachte man in einer kleinen gläsernen Retorte 2 Th. Terpentinöls; erhitzte gelinde mittelst einer Weingeistlampe und hielt die Vorlage sehr kalt. Zuerst ging etwas unverändertes Terpentinöl über, allein Alles zu bekommen war unmöglich. Man setzte die Operation so lange fort, bis das Wachs in der Retorte sich zu verändern begann, goss dasselbe in eine dünne Tafel aus, stellte es an die Sonne, und brachte so das Wachs durch öfteres Umschmelzen, wie in den vorhergegangenen Versuchen, zum Bleichen. — Erhitzt man das Ganze länger, als bis zu einem gewissen Grade, bei welchem das Wachs anfängt sich zu bleichen, so scheidet sich ein schwarzes Pulver aus; die Masse färbt sich braun und bekommt einen höchst widerlich stinkenden Geruch. — Das überdestillirte Oel besass nicht mehr den reinen Geruch des Terpentinöls, war aber wasserhell und konnte zur Verdünnung einer Farbe aus Bleiweiss und Leinöl benutzt werden.

Das Wachs, welches sich durch zu langes Erwärmen bräunlich gefärbt und einen stinkenden Geruch angenommen hatte, setzte man zum Ueberflusse dem Sonnenlichte aus. Dasselbe wurde zwar etwas heller und verlor seinen unangenehmen Geruch, allein auf keine Weise gelang es, die Eigenschaften eines reinen weissen Wachses an ihm herzustellen.

Von einem Wachse, welches, einmal mit Terpentinöl verbunden, einige Zeit hindurch sowohl im Schatten als auch in der Sonne gestanden hatte, war es nicht möglich, das Terpentinöl wieder zu trennen, ohne dass sowohl das Terpentinöl, als auch das Wachs, ihre ursprünglichen Eigenschaften verloren.

Versuche, diese Bleichmethode auf Talg, Seife, Leim u. s. w. zu übertragen, misslangen.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf gelbes Wachs wurden folgende Versuche angestellt:

Gelbes Wachs wurde in einem irdenen Gefässe geschmolzen, nach dem Erkalten in ein Glas gebracht, in welchem sich Chlorwasser befand, und

dem Sonnenlichte ausgesetzt. Es nahm auf seiner Oberfläche eine schmutzig weisse Farbe an, blieb aber in seinem Innern unverändert. Das Chlorwasser wurde schon binnen 24 Stunden zersetzt, das Wachs konnte aber, selbst durch öfteres Aufgiessen von frisch bereitetem Chlorwasser, keine Bleichung erleiden. Eintröpfeln von schmelzendem gelbem Wachse in frisches Chlorwasser führte gleichfalls zu keinem günstigen Resultate.

Gelbes Wachs wurde geschmolzen, bei gelindem Feuer im Flusse erhalten (bei einer Temperatur, dass das Wachs nicht zum Erstarren kam) und so lange Chlor unter immerwährendem Umrühren durchgeleitet, bis das Wachs sich zu verändern schien. Ausgegossen, zeigte dasselbe eine schwefelgelbe Farbe, liess nur einen sehr schwachen Geruch nach Chlor erkennen und hatte die gewöhnliche Wachsconsistenz. Es veränderte sich durch längeres Stehen im Schatten merklich. Indem man es nun dem Sonnenlichte aussetzte, zeigte sich eine lebhafte Bleichung, nach 3 Wochen war es beinahe vollkommen gebleicht, und kam beinahe in allen Eigenschaften mit weissem gewöhnlichem Wachse überein.

Gelbes Wachs wurde geschmolzen, und unter fleissigem Umrühren Chlorkalklösung, welche aus einer Unze Chlorkalks und 10 Unzen Wassers bereitet worden war, zugesetzt. Das Wachs blieb während des Umrührens immer weich, und wurde augenblicklich gänzlich weiss. Es gelang aber nicht, das mechanisch beigemengte Wasser wieder gänzlich zu entfernen. Das Ganze bildete eine seifenähnliche Masse, nahm beim Schmelzen eine braunschmutzige Farbe an und verlor die Eigenschaften des Wachses gänzlich. Noch heisses flüssiges Wachs in Chlorkalklösung gebracht, zeigte nur eine geringe Veränderung; es wurde zwar auf seiner Oberfläche etwas gebleicht, in seinem Innern aber gelblich.

Gelbes Wachs wurde geschmolzen und unter fleissigem Umrühren mit in Wasser suspendirtem Chlorkalk versetzt, dann ausgegossen und nach dem Erkalten in die Sonne gestellt. Es zeigte sich keine auffallende Einwirkung, etwas schien es jedoch gebleicht zu sein, war aber nicht mehr von dem beigemengten Chlorkalke zu trennen, indem es sich beim Schmelzen zu einer seifenartigen Masse zusammenzog und eine bräunliche Farbe annahm. —

Das Wachs mittels Salpetersäure nach Righini zu bleichen, gelang niemals; man erhielt immer eine gelbliche Masse, welche bald mehr, bald weniger die gewöhnliche Consistenz des Wachses verloren hatte und nicht mehr den reinen Wachsgeruch besass. *(Jahrb. für prakt. Pharm.* 1839. *p.* 211 — 225.*)*

Kleinere Mittheilungen.

Dr. Meurer über die Bereitung des Rosenwassers aus Rosenöl. In No. 50. des pharm. C. B. von 1839 wird, einem Aufsatz von Haenle in Buchner Repert. XVII. *pag.* 390—394 nach, mitgetheilt, dass man ein sehr wohlriechendes *Aqua rosarum* aus Rosenöl etc. bereiten könne. Dasselbe erwähnt auch Floto in seiner Abhandlung über die destillirten Wässer. Ich habe dies schon vor mehrern Jahren versucht, aber sehr bald wieder aufgegeben, da das Wasser, welches in den ersten acht Tagen den schönsten Rosengeruch besass, sehr bald denselben nicht nur verlor, sondern sogar einen unangenehmen faden dafür annahm, ohne auch später einen reinen Rosengeruch wieder zu bekommen. *(Originalmittheilung.)*

Ueber erstes Schwefelnatrium. Nach Kircher erhält man das erste Schwefelnatrium am besten in farblosen Octaëdern, wenn man gröblich zerstossnes, geschmolznes Aetznatron in eine Glasröhre bringt und mit trocknem Schwefelwasserstoffgas behandelt. Dasselbe wird unter starker Erhitzung — welche die Verdampfung von Wasser bewirkt — absorbirt. Ist die Masse fleischroth und kühler geworden, so löst man sie schnell in heissem W., filtrirt und lässt bei Ausschluss der Luft erkalten. Die Analyse der Krystalle ergab folgende Zusammensetzung:

S	13,920	13,786	1	13,37
Na	19,496	19,120	1	19,34
Aq	67,120	66,094	9	67,29
	100,536	100,000		100,00.

(Ann. der Pharm. XXXI. p. 339—341.*)*

Darstellung und Benutzung der Ueberchlorsäure u. Chlorsäure. O. Henry ändert das Darstellungsverfahren von Serullas für Ueberchlors. folgendermassen ab: Man suspendirt kohlens. Zinkoxyd in W., leitet Kieselfluorwasserstoff hindurch, filtrirt die erhaltene Lösg. von Kieselfluorzink und kocht sie mit überchlors. Kali. Die erhaltene Lösung wird vom Kieselfluorkalium abfiltrirt; das überchlors. Zinkoxyd schiesst beim Verdampfen in Nadeln an. Dieses zerfliessliche Salz wird in wenig W. gelöst, mit Barytwasser in Ueberschuss versetzt, filtrirt und dann der Baryt gerade durch Schwefels. ausgefällt. — Wässrige Chlors. lässt sich gerade eben so darstellen. — Die wässrige Ueberchlors. lässt sich vortrefflich zu Bestimmung des Kalis benutzen, da sich mit Kali ein in Alkohol absolut unlösliches Salz bildet und diese Reaction sehr empfindlich ist, auch von Gegenwart anderer Salze, besonders Ammoniak- und Magnesiasalze, nicht afficirt wird. Man muss zu dem Ende das Kalisalz in essigsaures verwandeln, in Alkohol auflösen und mit Ueberchlors. fällen. Der N. wird gewaschen, geglüht, und das Kali aus dem Chlorkalium berechnet. *(Journ. de Pharm.* 1839. *Mai p.* 268.*)*

Untersuchung der Mineralquelle von Schwalheim bei Friedberg. Liebig fand in diesem W., dessen Temp. = 9,3° C und dessen spec. Gew. = 1,00255 ist, per Pfd. à 16 Unzen: Gran 11,9465 Chlornatrium, 0,6215 schwefels. Natron, 1,0826 Chlormagnesium, 0,4185 kohlens. Magnesia, 4,3130 kohlens. Kalk, 0,0878 kohlens. Eisenoxydul, 0,1489 Kieselerde, Spuren von Brom und Quellsäuren, 22,7258 freie Kohlensäure (49,44 cub.″) *(Ann. der Pharm. XXXI. p.* 59—61.*)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Im Verlage der Unterzeichneten ist so eben erschienen und an alle Buchhandlungen Deutschlands versandt worden:

Dr. Thomas Grahams

Lehrbuch der Chemie.

Bearbeitet
von
Dr. Fr. Jul. Otto,
Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig.

1ste und 2te Lieferung mit 56 in den Text eingedruckten Holzschnitten.
gr. 8. fein Velinp. geh. 1 Thlr.

Dieses ausgezeichnete Werk, über dessen Plan und besondere Vorzüge wir uns auf die allen Exemplaren vorgeheftete ausführliche Ankündigung beziehen, erscheint in zehn Lieferungen. Der Subscriptionspreis jeder Lieferung ist 12 Ggr.; der bei Vollendung eintretende Ladenpreis 16 Ggr. für die Lieferung.

Wir können dasselbe nicht besser empfehlen, als durch die nachstehenden Worte des Professors Justus Liebig in Giessen:

„Mit dem hohen wissenschaftlichen Werth von Dr. Grahams Lehrbuch der Chemie genau bekannt, hat der Unterzeichnete zum Theil mit Veranlassung zur deutschen Bearbeitung desselben gegeben. Sie konnte in keine würdigere Hände gelegt werden, als in die des Professors Otto, welcher durch seine werthvollen literarischen und praktischen Arbeiten seit Langem schon einen ausgezeichneten Platz unter Deutschlands Chemikern einnimmt. Das Lehrbuch Grahams hat durch die gediegenen Zusätze und Erläuterungen namentlich für den Selbstunterricht ausserordentlich gewonnen, ohne an Eigenthümlichkeit und Brauchbarkeit im Uebrigen einzubüssen. Den Plan der Bearbeitung hat Professor Otto die Güte gehabt, mir vor der Ausführung mitzutheilen; ich habe seine Ansicht in Hinsicht auf die Verwandlung der englischen Atomgewichte in die von Berzelius in Deutschland eingeführten vollkommen getheilt, indem ich der Meinung war, dass nur durch eine Uebereinkunft aller Chemiker, ohne Nachtheil für die Verbreitung und Cultur der Wissenschaft, eine Aenderung getroffen werden darf. Gewiss verdient Professor Otto den Dank des Publikums, indem die verhältnissmässig kleine Anzahl der vorzüglichen Lehrbücher Deutschlands um Eins durch ihn vermehrt worden ist, was man den besten an die Seite stellen kann."

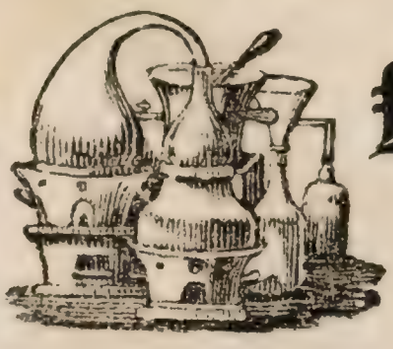
Dr. Justus Liebig.

Braunschweig, im Januar 1840.

Fr. Vieweg & Sohn.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



29. Februar 1840. № 9.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Ueber Pfeffermünzstearopten, Menthen und dessen Verbindungen, von Walter. — Ueber Nitrobenzinsäure und ihre Salze, von Mulder. — Ueber die Kuhmilch in der Klauenseuche, von Herberger. — H. Rose über wasserfreies schwefels. Ammoniak.

Kl. Mitth. Mannit und Schleim aus Runkelrüben.

Ueber Pfeffermünzstearopten, Menthen und dessen Verbindungen, von Walter.

Eine vorläufige Notiz vom ersten Theile dieser Arbeit ist bereits im Centralbl. 1838. S. 359 gegeben worden.

Der Verf. arbeitete mit einem Stearopten, welches sich freiwillig in einer Flasche abgesetzt hatte, in der man das letzte Drittheil des Rectificats eines amerikanischen Pfeffermünzöles aufbewahrte. Es bildete in diesem Zustande farblose Prismen von dem Geruche und Geschmacke der Pfeffermünze, schmolz bei 34° C, kochte bei 213°,5 und färbte sich durch längeres Kochen bräunlichgelb, brannte mit etwas russender Flamme, löste sich wenig in Wasser, besser in Terpentinöl, sehr leicht in Alkohol, Aether, Holzgeist und Schwefelkohlenstoff. Kalium oxydirte sich langsam in Berührung mit dem Stearopten, in der Wärme erhielt man eine breiartige Masse, welche bei Wasserzusatz sich in zwei Schichten trennte, von denen die eine eine rothgefärbte Kalilösung, die andere wahrscheinlich ein Gemenge von Stearopten und Menthen war. Aetzkali wirkte nicht ein, Jod nur schwach, Brom aber sehr lebhaft unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Bildung einer schön rothen Verbindung. — Behufs der Analyse genügt es nicht, das Stearopten blos zwischen Fliesspapier auszupressen; man muss es umdestilliren und die ersten Portionen bei Seite thun. Die Analysen gaben folgende Resultate:

C	77,10	77,68	77,10	20 =	1530,4	77,27
H	12,58	12,83	12,52	40 =	250,0	12,62
O	10,42	9,49	10,40	2 =	200,0	10,11
	100,00	100,00	100,00		1980,4	100,00

Das spec. Gew. des Dampfes fand man = 5,62. Die Rechnung giebt bei Annahme 4facher Condensation 5,455.

Pfeffermünzstearopten und Phosphorsäure — Menthen. Lässt man Pfeffermünzstearopten in einer tubulirten Retorte schmelzen und bringt in kleinen Mengen wasserfreie Phosphorsäure hinzu, bis keine Temperaturerhöhung mehr eintritt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche sich in zwei Schichten theilt. Die obere ist blutroth, sehr beweglich, die untere dick und sehr dunkelroth. Das Ganze wurde destillirt. Es ging eine farblose Flüssigkeit über, welche man noch zweimal mit wasserfreier Phosphors. behandelte und destillirte. Der Rückstand war allemal glänzend schwarz gefärbte Phosphorsäure. — Das Destillat ist durchsichtig, farblos, sehr flüchtig, von erfrischendem Geschmack und angenehmem Geruch, brennbar mit russender Flamme, kochend bei 163° und von einem spec. Gew. = 0,851 bei 21°. Es ist unlöslich in Wasser, löslicher in Holzgeist, leichtlöslich in Terpentinöl, von Alkohol und Aether in kleiner Menge wird es getrübt, in grösserer aber aufgelöst. Kalium wirkt nicht darauf, auch nicht kalte Schwefelsäure. Salzsäure färbt sich in der Kälte gelb, im Kochen roth damit, aber um so weniger, je reiner das Menthen ist. Chlor und Salpeters. zeigen weiterhin zu beschreibende eigenthümliche Reactionen mit dem Menthen. Brom giebt damit eine violettrothe Verbindung, auch Jod erzeugt eine rothe Färbung, welche beim Erhitzen unter Entwicklung leicht saurer Dämpfe schmutziggrün wird. — Die Zusammensetzung des Menthens ist folgende:

C	87,74	87,53	87,59	20 =	1530,4	87,18
H	12,99	12,85	12,71	36 =	225,0	12,82
	100,00	100,00	100,00		1755,4	100,00

Das spec. Gew. des Dampfes wurde = 4,95 gefunden; die Rechnung giebt, bei 4facher Verdichtung, 4,835.

Leitet man trockenes gewaschenes Chlorgas durch Menthen, so färbt sich letzteres unter Erhitzung und Salzsäureentwicklung grün, zuletzt gelb. Wäscht man nach beendigter Einwirkung das Produkt mit Wasser und dann mit einer Lösung von kohlens. Natron, setzt es dann wieder der Einwirkung des Chlors aus, wäscht darauf von Neuem wie vorhin und trocknet zuletzt im Vacuo über Chlorcalcium, so erhält man eine gelbe, syrupsdicke, brennbare Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist, sich in Alkohol und Holz-

geist, noch besser in Aether und Terpentinöl auflöst und von conc. Schwefels. roth gefärbt wird. Die Verbindung besteht aus:

C	39,2	38,4	20 =	1530	39,18
H	4,8	4,5	26 =	162	4,14
Cl	57,1	—	10 =	2213	56.68
				3905	100,00

Salpeters. wirkt in der Kälte nicht auf das Menthen; erwärmt man aber vorsichtig, so tritt bei einem gewissen Punkte eine sehr lebhafte Zersetzung ein, das Menthen wird grün und es entwickeln sich röthliche Dämpfe, mit Kohlens. gemengt. Allmälig verwandelt sich das Menthen in eine rothe ölige Substanz, welche auf der Salpetersäure schwimmt, später aber wieder zu Boden sinkt und sich endlich wieder in der Säure auflöst. Man fährt fort, bis sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen, was erst nach 12—15 maliger Behandlung mit Salpetersäure der Fall ist. Zuletzt geht der Process nur langsam und schwierig von Statten. Oft bildet sich auch ein weisser Körper, aber in ausserordentlich kleiner Menge. Die Flüssigkeit, welche das Endprodukt der Reaction bildet, wird zuerst im Wasser gelöst, um die wenigen weissen Flocken abzuscheiden und dann durch wiederholte Behandlung mit Alkohol alle Salpeters. zerstört. Die so behandelte Flüss. wurde wieder in W. gelöst, wodurch ein öliger Körper abgeschieden wurde, und dann im Vacuo eingetrocknet. — Der neue Körper ist eine gelbe, sauer reagirende, ölige, in Wasser und Alkohol lösliche, ohne Zersetzung nicht flüchtige Flüssigkeit, welche durch Behandlung mit Aetzkali auch in der Hitze kein Ammoniak liefert. Der Verf. konnte sie bei verschiedenen Bereitungsarten nicht von gleicher Zusammensetzung erhalten; auch die Versuche zu Bildung bestimmter Bleisalze misslangen. Die Analysen des Productes der ersten Bereitung gaben folgende Resultate:

C	43,05	43,2	43,8	10 =	765,2	43,03
H	6,50	6,6		18 =	112,5	6,30
O				9 =	900,0	50.67
					1777,7	100,00

Concentrirte Schwefelsäure und Pfeffermünzstearopten. Reibt man 1 Th. Pfeffermünzstearopten mit 2 Th. conc. Schwefels. in der Kälte zusammen, so erhält man eine blutrothe, hellflüssige Masse; bei Sättigung der Säure mit einem Alkali wird aber fast das ganze Stearopten wieder unverändert abgeschieden. Erwärmt man aber über freiem Feuer, so wird die Zersetzung lebhaft, es entwickelt sich schweflige Säure und man erhält als Rückstand eine stark verkohlte Masse. Wird nur im Wasserbade erwärmt, so hält der Effekt die Mitte; man erhält eine rothe Flüssigkeit, die sich in zwei Schichten theilt, von denen die leichtere durchsichtig, die schwe-

rere sehr dick und dunkelroth ist. Die erstere wurde wiederholt, zuletzt nur in der Kälte, mit Schwefels. behandelt, bis sich letztere nicht mehr färbte. So erhielt man zuletzt eine farblose, durchsichtige, bewegliche, gegen Schwefels. indifferente Flüssigkeit, welche Menthen war, aber den Geruch des Menthens erst nach mehrwöchentlichem Stehen über Aetzkali annahm; derselbe schien also durch anhängende Feuchtigkeit masquirt zu sein. Die Analyse bestätigte dies, denn die Analysen ergaben:

C	86,2	87,5	88,2
H	13,4	13,2	13,0
	99,6	100,7	101,2

Die dicke rothe Flüssigkeit musste Menthenschwefelsäure enthalten, wenn es eine solche gab. Durch Sättigung mit verschiedenen Basen gelang es jedoch nie, ein menthenschwefelsaures Salz zu erhalten. Als man z. B. mit Kali sättigte, durch Alkohol das schwefels. Kali niederschlug und die filtrirte Lösung krystallisiren liess, so setzte sich erst etwas schwefels. Kali, dann eine ölige Substanz und zuletzt ein glänzendes, in W. leicht lösliches, in Alkohol theilweise lösliches Salz ab. Dieses letztere enthielt 37,5 C und 6,8 H, Verhältnisse, welche keineswegs mit einem menthenschwefels. Kali oder einem der von Kane beschriebenen Verbindung des schwefels. Terpentinöls mit schwefels. Kalk analogen Körper vereinbar sind. — Man sättigte nun die rothe Flüss. mit alkoholischer Kalilauge, filtrirte das schwefels. Kali ab und behandelte das Filtrat mit Aether; dieser schlug wieder etwas schwefels. Kali nieder, später schied sich eine ölige Flüss. und zuletzt glimmerartige, dem ätherschwefels. Kali ganz ähnliche Blättchen ab, deren Analyse aber fast dieselben Resultate gab, wie vorhin. — Die in beiden Fällen abgeschiedene ölige Flüss. war auch kein Menthenhydrat, denn nach dem Abwaschen mit W., Auflösen in Aether und Eintrocknen im Vacuo enthielt sie 81,3 C und 11,1 H, während ein Menthenhydrat 81,9 C und 12,5 H enthalten müsste. — Wendete man Kalk- oder Barytwasser oder kohlens. Kalk, kohlens. Baryt und kohlens. Bleioxyd zu Sättigung der rothen Flüss. an, so gaben die filtrirten Flüssigkeiten beim Abdampfen wohl Rückstände in denen sich organische Substanz nicht verkennen liess, aber dieselben waren so unbedeutend, dass sie eine nähere Untersuchung nicht zuliessen.

Der Rückstand, welcher bei Bereitung des Menthens mittels Phosphors in der Retorte bleibt, lieferte beim Auflösen in W. und Sättigen mit Aetzbaryt oder kohlens. Bleioxyd auch kein Anzeichen von der Existenz menthenphosphors. Salze.

Phosphorchlorid und Pfeffermünzstearopten (Chlormenthen). In der Hoffnung, ein chlorwasserstoffsaures Menthen zu erhalten wurde Pfeffermünzstearopten geschmolzen und dann kleine Stücken Phosphor

chlorid hineingeworfen. Die Masse wurde unter Erhitzung und starker Salzsäureentwicklung blau, rosenroth, endlich dunkelroth. Als alle Reaction vorüber war, destillirte man über einem kleinen Ueberschuss von Phosphorchlorid. Es ging zuerst Phosphorchlorür, dann Phosphorchlorid, zuletzt eine gelbliche Flüssigkeit über, während in der Retorte eine kleine Menge einer gelben, syrupsdicken Flüssigkeit zurückblieb, welche bei einer sehr hohen Temp. ebenfalls überging und zuletzt schwarze Phosphors. hinterliess. Das Gemenge dieser verschiedenartigen Produkte wurde in viel kaltes W. geschüttet und stark umgeschüttelt. Ein gelber öliger Körper sammelte sich auf der Oberfläche; derselbe wurde abgenommen und über etwas Phosphorchlorid umdestillirt, das Destillat wieder mit Wasser behandelt, darauf mit einer Lösung von kohlens. Natron gewaschen und über Chlorcalcium im Vacuo getrocknet. Das erhaltene Produkt bestand aus:

C	70,55	68,96	70,22	69,9	20 = 1530	69,26	20 = 1530	69,6
H	10,26	10,40	10,56	10,6	38 = 237	10,72	36 = 225	10,3
Cl	20,87				2 = 442	20,02	2 = 442	20,1
					2209	100,00	2197	100,0

Indessen zeigte sich, dass dasselbe noch Spuren von unzersetztem Stearopten enthielt. Wenn man die Destillation über Phosphorchlorid und die Behandlung mit W. noch einmal wiederholt, so erhält man eine Flüssigkeit von folgender Zusammensetzung:

C	70,09	70,35	20 = 1530	69,91
H	9,89	10,20	34 = 212	9,77
Cl			2 = 442	20,32
			2184	100,00

Dieses, den Forderungen der Substitutionstheorie gemässe, Chlormenthen ist eine blassgelbe Flüss., leichter als W., schwerer als Alkohol, von eigenthümlichem, muskatblüthähnlichem Geruche, kühlendem Geschmacke, brennbar mit grüngeränderter Flamme, kochend bei 204°, aber nicht ohne Zersetzung destillirbar, wenig löslich in Wasser, löslicher in Holzgeist und Alkohol, sehr leicht löslich in Aether und Terpentinöl. Kalium bedeckt sich in der Kälte darin mit einer braunen Rinde, in der Wärme aber wirkt es heftig zersetzend unter Bildung von Chlorkalium; conc. Schwefels. färbt sich in der Kälte blutroth damit; concentrirte alkoholische Kalilösung ist selbst im Kochen ohne Wirkung darauf.

Chlor und Pfeffermünzstearopten. Die Einwirkung des Chlors auf das Stearopten ist verschieden stark, je nachdem directes Sonnenlicht mitwirkt oder nicht. Lässt man reines trocknes Chlorgas auf geschmolzenes Stearopten wirken, so entwickelt sich sogleich Salzsäure und die Substanz wird gelb. Sobald sich keine Salzs. mehr entwickelt, bricht man ab, verjagt

durch Erwärmung den Chlorüberschuss, wäscht mit W. und kohlens. Natron, wiederholt die Chlorbehandlung und Waschung und trocknet dann das Produkt im Vacuo über Chlorcalcium, so erhält man eine intensivgelbe Flüss., von eigenthümlichem Geruche, kühlendem, hinterher bitterem und kratzendem Geschmacke, schwerer als W., brennbar, in der Hitze unter Salzsäureentwicklung zersetzbar, löslich in Alkohol, Holzgeist, Aether, Terpentinöl, wenig löslich in W., mit conc. Schwefels. roth werdend. Diese Flüss., auf welche Chlorgas, ohne directes Sonnenlicht, nicht weiter einwirkt, besteht aus:

C	49,92	50,30	49,40	20 =	1530	50,4
H	6,29	7,05	6,26	31 =	193	6,3
O				2 =	200	6,8
Cl	37,60			5 =	1106	36,5
					3029	100,0

Bringt man diese Flüss. in einer mit Chlorgas erfüllten Flasche ins directe Sonnenlicht, so wird sie zähe, graugelb, in kaltem Alkohol schwerlöslich und färbt sich mit Schwefelsäure erst nach längerer Berührung roth. Dieses zähe Produkt besteht aus:

C	35,42	35,33	20 =	1530	35,4
H	3,87	3,88	25 =	156	3,6
Cl	57,70	56,00	11 =	2434	56,3
O			2 =	200	4,6
				4320	100,0

Chlorwasserstoffgas wird von trocknem Pfeffermünzstearopten absorbirt; letzteres wird dabei zähe und blutroth im durchfallenden, schwarzbraun im auffallenden Lichte. Wasser scheidet daraus Salzsäure ab, während unzersetztes, aber etwas geröthetes Stearopten oben schwimmt.

Salpetersäure färbt das Stearopten in der Kälte roth ohne Gasbildung; bei Erwärmung tritt jedoch Entwicklung von röthlichen Dämpfen und von Kohlensäure ein. Das Produkt ist eine eigenthümliche Säure, welche mit Kali ein lösliches, mit Silberoxyd ein gegen das Licht sehr empfindliches Salz giebt.

Löst man das Stearopten in Schwefelkohlenstoff und leitet Ammoniakgas hindurch, so zeigt sich nichts Bemerkenswerthes, als dass Schwefelcyankalium entsteht.

Sollte sich bestätigen, dass das Pfeffermünzöl, wie es nach KANE's Analyse (aus der jedoch K. eine andere Formel berechnet) den Anschein hat, gleiche Zusammensetzung mit dem Stearopten habe, so würde man wahrscheinlich aus demselben das Menthen in grösserer Menge darstellen und mehrere der oben angeführten Verbindungen näher untersuchen können,

als dies dem Verf. möglich war. (*Annal. de Chim. et de Phys.* 1839. *Sept. p.* 83 — 109.)

Ueber Nitrobenzinsäure und ihre Salze, von Mulder.

Wir haben bereits dieser Säure, welche auch durch Behandlung der Zimmtsäure und des Zimmtöls mit Salpetersäure erhalten wird, S. 837 des vorigen Jahrganges unter dem Namen Nitrocinnolsäure, welcher von Marchand herrührt, in Kürze gedacht. Es ist dort bereits erwähnt worden, dass ihrer Bildung aus andern Stoffen die Bildung von Benzoësäure — mit welcher sie früher auch immer verwechselt wurde, vorangeht und dass man sie am schnellsten und meisten durch unmittelbare Behandlung der Benzoës. mit Salpeters. erhält.

Darstellung. Man kocht Benzoës. mit Salpetersäure in Ueberschuss, bis alle Entwicklung von Stickstoffoxyd aufhört und die Anfangs roth gewordene Flüss. sich wieder entfärbt hat. Beim Erkalten erstarrt fast die ganze Masse krystallinisch. Durch mehrmaliges Wiederauflösen in kochendem W. und Erkaltenlassen erhält man die Säure rein.

Eigenschaften: Weisse, büschelförmig vereinigte Kryställchen, welche bei 100° nichts abgeben, bei 127° schmelzen und bei 110° schon zu sublimiren anfangen. Nur die ganz reine Säure sublimirt ohne alle Zersetzung in feinen weissen Nadeln; die Dämpfe reizen sehr zum Husten; erhitzt man bis zum Kochen, so wird auch die reinste Säure schwarz und zersetzt sich. Die Säure löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether; von kaltem Wasser bedarf sie 400 Th., von kochendem 10 Th. zur Auflösung; mit wenig kochendem Wasser schmilzt sie aber zu einer öligen Verbindung zusammen, welche beim Erkalten zu einer harten, brüchigen Masse erstarrt, die die Zusammensetzung des Hydrats zeigt.

Chlorgas wirkt nicht auf die Säure; selbst wenn man letztere in Chlorgas sublimirt, krystallisirt sie dann aus der wässrigen Lösung unverändert, die Mutterlauge entwickelt jedoch beim Abdampfen einen schwachen Geruch von Nitrobenzid. — In conc. Salpeters., Salzs. und kalter Schwefels. löst sich die Säure unverändert auf. Erhitzt man die schwefelsaure Lösung, so sublimirt sich erst etwas Nitrobenzins., bei höherer Temp. wird die Flüss. roth. Macht man einen Teig von Nitrobenzins. und Schwefels. und erwärmt diesen gelind, so schmilzt er zu einer farblosen Flüss., welche bei höherer Temp. ebenfalls roth wird. Vermischt man sie dann mit Wasser, so erhält man eine blassrothe Flüss. und graue Flocken. Letztere sind Nitrobenzins. die rothe Flüss. aber, mit kohlens. Baryt gesättigt und filtrirt, giebt ein

blassbraunes Filtrat, aus welchem man körnige Krystalle einer neuen noch näher zu untersuchenden Verbindung erhält.

Die Zusammensetzung der Säure ist bereits a. a. O. angegeben worden; sie entspricht der Formel $C_{14} H_8 N_2 O_7 +$ aq.

Die nitrobenzinsauren Salze sind meist krystallisirbar, in W. und Alkohol löslich, detoniren in der Hitze und geben bei mässiger Erhitzg. Nitrobenzid, indem sie sich schwärzen.

Das Kalisalz wird direct erhalten, es bildet kleine Nadeln oder eine seifenartige Masse, welche auf dem Platinblech schmilzt und unter eigenthümlichem baumartigem Aufblühen viel Nitrobenzid giebt. — Das Natronsalz ist zerfliesslich und krystallisirt nur in Körnern. — Das Ammoniaksalz kryst. in glänzenden weissen Nadeln, welche sich mit grosser Vorsicht unzersetzt sublimiren lassen. Es ist ein saures Salz, denn es enthält in 10 O, 47,88 C, 4,11 H. Die Formel $2 C_{14} H_{10} N_2 O_8 + N_2 H_6$ fordert 48,2 C, 3,8 H. Auch durch Sättigung von Nitrobenzins. mit Ammoniakgas werden nur 4,9 p. c. Ammoniak aufgenommen, was zu derselben Formel führt.

Das Kalksalz erhält man durch Kochen von Nitrobenzins. mit Kreide und Wasser. Es bildet matte, weisse Nadeln, welche bis 120° kein W. verlieren, zwischen 130—190° aber 2 At. W. abgeben, ohne sich zu färben; erst über 190° beginnt die Zersetzung mit Schmelzen, Schwarzwerden, Nitrobenzidbildung und endigt mit Detonation. Das Salz enthält 14,02 Kalk, 9,05 Wasser $= \overline{NB} + Ca O + 2$ aq. — Durch Erhitzung der Nitrobenzins. mit Aetzkaliüberschuss erhält man brenzliche Produkte, aber kein Nitrobenzid.

Das ebenso bereitete Barytsalz verhält sich ähnlich, seine Krystalle glänzen aber stark. Es giebt schon bei 80—100° sein Wasser vollständig ab, nämlich 13,94 p. c. = 4 At. Es enthält 28,37 p. c. Baryt.

Das Strontiansalz bildet federartige, in Büschelchen vereinigte Krystallchen ohne Glanz. Es giebt bei 80—130° sein Wasser vollständig ab, im Ganzen 9,52 p. c. ($2\frac{1}{2}$ At.) Es enthält 22,16 p. c. Strontian.

Das Zinkoxydsalz wird durch doppelte Zersetzung von nitrobenzins. Ammoniak und schwefels. Zinkoxyd erhalten. Es fällt dabei ein gallertartiges basisches Salz nieder, während das neutrale, in Blättern krystallisirbare, in der Lösung ist. Das neutrale Salz giebt schon bei 60° 18,6 p. c. (5 At.) W. ab und enthält 16 p. c. Zinkoxyd. Das basische Salz, bei 130° getrocknet, giebt 51,8 p. c. Oxyd = 4 Atome.

Das Eisenoxydsalz kann nicht direct, aber durch Fällung der Nitrobenzins. in der Wärme mit Eisenchloridlösung, als fleischfarbner, voluminöser, in W. ganz unlöslicher Niederschlag erhalten werden. Es giebt bei 135°

kein W., aber etwas Säure ab. Es enthält 15,23 p. c. Oxyd, ist also = 3 $\overline{NB}$ + Fe_2 O_3.

Das Manganoxydulsalz, wie das Zinksalz dargestellt, bildet weisse Krystalle. Bis 70° giebt es 2 At. W. ab, zwischen 115 und 133° noch 2 At., zusammen 14,78 p. c. Es enthält 16,23 p. c. Manganoxydul.

Bleioxydsalze lassen sich von verschiedener Zusammensetzung erhalten. Fällt man eine Lösung von Nitrobenzins. mit bas. essigs. Blei, oder mit neutr. essigs. Blei, so hat der flockige Niederschlag, gewaschen und bei 100° getrocknet, allemal dieselbe Zusammensetzung, d. h. er enthält 29,4 C, 1,5 H und 45,3 Bleioxyd, was = $\overline{NB}$ + $1\frac{1}{5}$ Pb O sein würde. Auch wenn man ein nitrobenzins. Salz mit Bleizucker fällt und den N. ohne Auswaschen nur zwischen Fliesspapier trocknet, erhält man ein Salz von derselben Zusammensetzung. — Wenn man Nitrobenzins. mit Wasser und kohlens. Bleioxyd kocht, so entwickelt sich viel Kohlens., die Flüss. bleibt klar und man erhält zwei Bleisalze, ein lösliches und ein unlösliches, flockiges. — Fügt man zu einer kochenden Lösung von Nitrobenzins. bas. essigs. Blei, so entsteht ein N., welcher sich wieder auflöst; man fährt fort, bis der N. anfängt, sich nicht wieder auflösen zu wollen und lässt dann erkalten. Es bilden sich dann, je nach der Concentration, distincte Krystalle oder eine krystallinische Masse. Diese sind ein neutrales Salz, welches, einmal gebildet, sich selbst in der kochenden Flüss. nicht wieder auflöst. Dasselbe enthält kein Wasser und 41,3 p. c. Bleioxyd, 31,8 C 1,5 H. Auch durch Auflösung des oben erwähnten basischrn Salzes in verd. Essigs. und Abdampfen erhält man das neutrale Salz, welches sich durch Auswaschen wieder in das basische umändert.

Das Kupferoxydsalz wird erhalten durch Fällung einer heissen Lösung der Säure mit essigs. Kupferoxyd. Es ist ein blaues Pulver, welches bei 130° kein Wasser verliert, weiterhin Säure abgiebt und 18,7 p. c. Kupferoxyd enthält. Es ist also = $\overline{NB}$ + Cu O + aq.

Das Silberoxydsalz entsteht durch doppelte Zersetzung als flockiger N., welcher beim Auswaschen durchs Filter geht, etwas in W. löslich ist und aus diesem in perlmutterglänzenden, luftbeständigen, wasserfreien Schuppen krystallisirt. Bei 120° giebt es etwas Säure ab, wird graulich, in höherer Temp. nimmt der Säureverlust zu und bei 250° tritt Detonation ein. Bei gehöriger Leitung des Zersetzungsprocesses in Destillationsgefässen gelingt es, kein Sublimat, sondern in der Vorlage nur saures Wasser mit öligen Streifen von Nitrobenzid, und als Rückstand noch Silber nebst einer schwarzen, in Salpeters. mit rother Farbe löslichen Masse zu erhalten. Die ölige Substanz, von dem sauren W. getrennt, mit W. gewaschen, mit Kreide und W. umdestillirt und über Chlorcalcium getrocknet, enthielt 58,35 C,

4,07 H und zeigte alle Eigenschaften des Nitrobenzids. — Das Silbersalz enthält 42,04 p. c. Silberoxyd (s. a. a. O. S. 837.)

Der Verf. bemerkt schliesslich, dass die Bernsteinsäure in der That durch Salpetersäure nicht verändert wird; selbst nach fortgesetztem Kochen mit conc. Salpeters. zeigte sich noch dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Atomgewicht, wie früher. *(Bullet. de Nèerl.* 1839. *p.* 380—395.)

Ueber die Kuhmilch in der Klauenseuche; von Herberger.

Der Verf. hat über diesen Gegenstand — welcher auch von Robiquet in einer nächstens mitzutheilenden Arbeit behandelt worden ist, einige Beobachtungen gemacht. Die Milch der von der Klauenseuche ergriffenen Kühe zeigt allerdings deutliche Abweichungen von der gesunden Milch: nach dem Stadium der Krankheit in verschiedener Stärke.

Im ersten Stadium erschien sie bloss wässriger; durchs Mikroskop war nicht gerade eine Verminderung der festen Bestandtheile zu bemerken, aber die Abgeschlossenheit der Fettkügelchen war verloren gegangen, sie flossen gleichsam in einander über, es war eine Art von Uebergang zum zähflüssigen Zustande zu beobachten. Der Geschmack verrieth nichts Krankhaftes; der Alkaligehalt aber hatte sich etwas vermehrt, so dass die Milch durch Kälberlab nur unvollkommen zum Gerinnen gebracht werden konnte. — Im zweiten Stadium waren mit Hülfe des Mikroskops nur dürftig mehr gesonderte Fettkügelchen zu bemerken, sie hatte einen etwas putriden Geruch und Geschmack, eine schleimig-zähe Beschaffenheit angenommen, reagirte sehr merkbar alkalisch, und konnte durch Kälberlab nur sehr unvollkommen ins Gerinnen gebracht werden. In beiden Fällen hatte sich das spec. Gew. der Milch im Verhältnisse zu jenem einer völlig normalen vermindert. Die chemische Prüfung ergab für Milch aus dem ersten Stadium der Krankheit eine Verringerung des Zucker- und Käsestoffgehalts; der Salzgehalt hatte gewonnen, wobei die Gegenwart von bisher stets unbeachtet gebliebenem kohlensauren Ammoniak nachgewiesen werden konnte. An der aus dem zweiten Stadium der Krankheit herrührenden Milch konnten diese Verhältnisse in höherem Grade beobachtet werden; dies zeigt folgende tabellarische Zusammenstellung der gemachten Analysen:

	Normale Kuhmilch.			Milch von kranken Individuen.					
				Aus dem ersten Stadium.			Aus dem zweiten Stadium.		
	1.	2.	Im Mittel	1.	2.	Im Mittel	1.	2.	Im Mittel
Wasser und flüchtige Stoffe	85,30	86,20	85,75	86,90	87,24	87,07	87,48	87,93	87,795
Feste Theile	14,70	13,80	14,25	13,10	12,76	12,93	12,58	12,07	12,215
Fett	3,89	3,75	3,82	3,90	3,85	3,875	3,82	3,79	3,805
Käsestoff etc.	6,98	6,70	6,84	5,24	5,10	5,170	5,00	4,95	4,975
Zucker	3,13	2,63	2,88	2,28	2,10	2,190	2,10	1,94	2,020
Feuerbeständige Salze	0,70	0,72	0,71	1,68	1,71	1,695	1,66	1,39	1,525
Spec. Gew.	1,0346	1,0338	1,03375	1,0336	1,0330	1,0333	1,0331	1,0291	1,0311

H. Rose über wasserfreies schwefels. Ammoniak.

Der Verf. hat die durch Abscheidung des Säureüberschusses vom wasserfr. schwefels. Ammoniak dargestellten Krystalle (Centralbl. 1839. *p.* 558) seitdem in grössern Mengen dargestellt. Er hat ferner gefunden, dass in der durch kohlens. Baryt neutral gemachten Lösung, welche sich übrigens wie eine direkt dargestellte Auflösung von neutralem wasserfreien schwefels. Ammoniak verhält, zwei verschiedene Verbindungen enthalten sind. Da er das früher beschriebene wasserfr. schwefels. Ammoniak Sulphat-Ammon nennt, so giebt er beiden neuen Verbindungen die Namen Parasulphatammon und zerfliessliches Salz. Ersteres hat dieselbe Zusammensetzung wie Sulphatammon, aber z. Th. andere Eigenschaften; letzteres enhältt Wasser. So wie das erstere bei der Krystallisation aus W. aus dem Sulphatammon entsteht, so wahrscheinlich das letztere aus dem Parasulphatammon durch längere Berührung mit W.

1) Sulphatammon (neutr. wasserfr. schwefels. Ammoniak). Den früher (Centralbl. 1834. S. 616) angeführten Eigenschaften dieses Salzes, welches sich in 9 Th. W. vollständig löst, lassen sich noch folgende Angaben über das vergleichungsweise Verhalten seiner Lösung in 9 Th. W. und eines gleichen des gewöhnlichen schwefels. Ammoniaks zu mehreren Reagentien beifügen:

Während eine Auflösung von schwefels. Thonerde in kurzer Zeit Alaunkrystalle in der Auflösung des schwefelsauren Ammoniumoxyds hervorbrachte, wurden in der ersten Zeit keine und später nur wenige Krystalle in der Auflösung des Sulphatammons erzeugt. — Eine sehr concentrirte Auflösung von Weinsteinsäure, welche in der schwefels. Ammoniumoxydauflösung bald einen starken krystallinischen Niederschlag hervorbrachte, brachte erst nach einiger Zeit eine viel geringere Fällung in der Auflösung des Sulphatammons hervor. — Eine concentrirte Auflösung von Traubensäure, welche für Ammoniak ein weit empfindlicheres Reagens als die Weinsteinsäure ist, verhielt sich ähnlich. — Auch eine Auflösung von Kohlenstickstoffsäure (Pikrinsalpetersäure) verhält sich ähnlich. Sie brachte in der schwefels. Ammoniumoxydauflösung sogleich eine reichliche Fällung hervor, während in der Auflösung des Sulphatammons dieselbe erst nach einiger Zeit und minder reichlich sich zeigte.

Das Sulphatammon erscheint als gleichförmiges, nicht krystallinisches Pulver. Auch unter dem Mikroskop erscheinen die feinen Körner desselben nicht krystallinisch; aber man sieht dabei deutlich, dass die Substanz kein Gemenge ist. Es zieht, wie andere pulverförmige Körper, Feuchtigkeit aus der atmosphärischen Luft an. Trocknet man aber ein solches Sulphatammon

im Wasserbade, so verliert es dieselbe, ohne sich sonst in seinen Eigenschaften verändert zu haben. Das getrocknete Salz, der Luft wiederum ausgesetzt, zieht eben so viel Feuchtigkeit an, als es im Wasserbade verloren hat.

Es ist sehr schwer, eine nur einigermassen bedeutende Quantität des Sulphatammons von der grössten Reinheit darzustellen. Die beste Probe der Reinheit ist, dass die wässrige Auflösung desselben das Lackmuspapier nicht nur nicht schwach röthet, sondern sogar etwas bräunt, wiewohl ganz ausserordentlich schwach, was daher rührt, dass man es in einem fest verschlossenen Gefässe aufbewahren muss, das mit Ammoniakgas gefüllt ist. Trocknet man das mit der Auflösung des Sulphatammons befeuchtete Lackmuspapier an der Luft, so wird es geröthet, eine Eigenschaft, welche die Auflösung des Sulphatammons mit der des schwefelsauren Ammoniumoxyds und fast aller auflöslicher ammoniakalischer Salze gemein hat.

Ein neuer quantitativer Versuch gab 70,04 p. c. Schwefelsäure in dem Salze, was der Formel $N_2 H_6 + SO_3$ genau entspricht.

2) Parasulphatammon nennt der Verf. die im Centralbl. 1839. S. 558 bereits vorläufig beschriebenen Krystalle. Um jede Bildung freier Schwefelsäure zu vermeiden, dampft man die Lösung ohne Anwendung von Wärme im Vacuo über Schwefels. ein. Nachdem es angeschossen ist, scheidet sich bei weiterem Abdampfen noch das neben dem Parasulphatammon in der Lösung vorhandene zerfliessliche Salz aus. Dieselben Krystalle erhält man durch Concentration einer wässrigen Lösung des Sulphatammons.

Das Parasulphatammon ist löslicher, als das Sulphatammon; die Lösung ist neutral und bleibt es auch, wenn nichts verdampfen oder krystallisiren kann. Wird das Salz nur befeuchtet, so nimmt es bald saure Reaction (wahrscheinlich in Folge eines Ammoniakverlusts durch Vermittlung des W. und der atmosphärischen Kohlensäure) und ein anderes Verhalten gegen Reagentien an. Man darf daher die Krystalle nicht abwaschen. — Die neutrale Lösung des Parasulphatammons trübt Baryt- und Bleisalze nicht; wohl aber geschieht dies, wenn noch Mutterlauge anhängt, oder das Salz sauer geworden ist. Zusatz einer Säure oder längeres Kochen bewirken mit der Zeit eine Fällung von schwefels. Baryt aus der mit Chlorbaryum versetzten Lösung des Salzes. — Aehnlich verhält sich die von Regnault aus Chlorschwefels. und wasserfr. Ammoniak dargestellte Verbindung. Indessen gab das Parasulphatammon bei der Analyse 70,0 — 70,29 p. c. Schwefels., ist also kein wasserfreies Sulfamid, sondern isomerisch mit dem Sulphatammon. Es verhält sich auch, abgesehen von der angegebenen Unfällbarkeit durch Kalk-, Strontian-, Baryt- und Bleisalze gegen Reagentien wie jenes, nur wirken die Reagentien auf Ammoniak, z. B. Weins. und Traubens. hier noch schwächer.

Diese Verschiedenheiten hätten sich vielleicht dadurch erklären lassen, dass das Sulphatammon durch etwas schwefels. Ammoniumoxyd verunreinigt sei. Indessen spricht Folgendes gegen die Identität des Parasulphatammons mit dem Sulphatammon:

Ist zu einer Auflösung von reinem Sulphatammon in der Kälte eine neutrale Chlorbaryumauflösung, aber keine freie Säure gesetzt worden, und hat man, nachdem die entstandene schwefelsaure Baryterde sich vollständig abgesetzt hat, ungefähr nach einer halben oder ganzen Stunde, dieselbe abfiltrirt, so fängt, in der Kälte und ohne dass man die Temperatur zu erhöhen braucht, nach mehrern Stunden die vollkommen klare Flüssigkeit sich von selbst zu trüben und schwefelsaure Baryterde abzusetzen an. Wird die trübe Flüssigkeit filtrirt, so wird sie nach dem Filtriren wiederum trübe. — Dies ist durchaus nicht bei der Auflösung des Parasulphatammons der Fall; diese bleibt in der Kälte nach dem Zusatz von Chlorbaryumauflösung, wenn keine freie Säure hinzugefügt worden ist, vollkommen klar, auch wenn sie sehr lange, mehrere Monate hindurch, aufbewahrt wird. Es wurden zu diesen Versuchen gleiche Gewichte von den beiden isomeren Substanzen in derselben Menge von Wasser aufgelöst, und mit derselben Menge von Chlorbaryumauflösung versetzt. Quantitative Versuche ergaben, dass auf diese Art aus dem Sulphatammon in der Kälte 18 — 23,5 p. c. Schwefels. gefällt werden, was sich durch eine Verunreinigung nicht wohl erklären lässt.

3) Das zerfliessliche Salz ist in der Mutterlauge enthalten, aus welcher sich das Parasulphatammon durch Krystallisation ausgeschieden hat. Dampft man dieselbe im luftleeren Raume über Schwefelsäure zur Trockniss, so erhält man undeutliche Krystalle oder nur warzenförmige Krystallrinden, welche mit der Zeit an der Luft feucht werden und endlich zerfliessen. Es ist sehr schwer, dieses Salz vollkommen frei vom Parasulphatammon zu erhalten. Es ist zwar leichtlöslicher als dasselbe, aber das Parasulphat ist auch nicht sehr schwerlöslich, so dass bei kleinen Mengen die Trennung unmöglich ist. Bei grösseren Mengen wurde dieselbe auf die Weise bewirkt, dass man die über concentrirter Schwefelsäure im luftleeren Raume zur Trockniss abgedampfte Mutterlauge zum Theil an der Luft zerfliessen liess; auch wohl zu demselben einige wenige Tropfen Wasser hinzufügte, diese mit demselben lange in Berührung liess, und den sehr geringen Theil, der hierdurch vom Salze aufgelöst wurde, wiederum wie früher zur Trockniss abdampfte und dasselbe zur Untersuchung anwandte.

Wenn die Auflösung des Salzes Parasulphatammon enthält, und sie sehr langsam über Schwefelsäure, nicht im luftleeren Raume, abgedampft worden ist, so werden, wenn die Krystalle des letzteren sich ausgeschieden haben,

diese im feuchten Zustand, wie schon oben bemerkt worden ist, leicht sauer, und daher reagirt auch die Auflösung des zerfliesslichen Salzes sauer. Man muss dann aus der vollständig bis zur Trockniss verdampften Masse die Krystalle des Parasulphatammons so viel wie möglich aussuchen, das zerfliessliche Salz in Wasser auflösen, zu der Auflösung kohlensaure Baryterde setzen, um die freie Säure zu entfernen, und die Auflösung von Neuem über Schwefelsäure, aber im luftleeren Raume, abdampfen.

Das Salz krystallisirt so undeutlich, dass die Krystallform desselben nicht bestimmt werden kann. Es bildet gewöhnlich nur Rinden; bemerkt man in denselben Krystalle mit glänzenden Flächen, so gehören diese dem Parasulphatammon an. Die Auflösung des Salzes trübt eine Baryterdesalzauflösung sogleich, aber wie bei der Auflösung des Sulphatammons wird lange nicht die ganze Menge der im Salze enthaltenen Schwefelsäure dadurch als schwefelsaure Baryterde abgeschieden. Wird zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so fällt in der Kälte mehr schwefelsaure Baryterde als ohne Zusatz dieser Säure. — Eine Auflösung von Chlorstrontium bringt in der Auflösung dieses Salzes sogleich keine Fällung hervor, wenn sie nicht sehr concentrirt ist, in welchem Falle sogleich ein Niederschlag entsteht. Hierdurch unterscheidet sich die Auflösung dieses Salzes von der des Sulphatammons. Werden gleiche Mengen beider Salze in gleichen Mengen von Wasser gelöst, so werden beide Auflösungen durch verdünnte Strontianerdesalzauflösung nicht gefällt; nach einiger Zeit entsteht indessen, wenn das Reagens nicht zu sehr verdünnt ist, in der Auflösung des zerfliesslichen Salzes ein Niederschlag, während die des Sulphatammons klar bleibt. Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd trübt die Auflösung des zerfliesslichen Salzes auf ähnliche Weise, wie die des Sulphatammons. Auch eine Chlorcalciumauflösung verhält sich gegen beide Auflösungen gleich; sie trübt beide nicht. Auflösungen von Platinchlorid, von schwefelsaurer Thonerde, von Weinsteinsäure, von Traubensäure und von Kohlenstickstoffsäure verhalten sich gegen eine Auflösung des zerfliesslichen Salzes wie gegen die des Sulphatammons.

Die Analyse ergab 64,14 p. c. Schwefels. Die Formel $N_2 H_6 + SO_3 + \frac{1}{2}$ aq würde 64,93 p. c. verlangen. Diese Verbindung entspricht also ganz einer der vom Verf. beschriebenen Verbindungen des Ammoniaks mit Kohlensäure und sie lässt sich eben so gut als Sulphatammon + schwefels. Ammoniumoxyd ansehen.

Das Parasulphatammon geht in Berührung mit Wasser z. Th. in das zerfliessliche Salz über. *(Pogg. Ann. XLIX. p. 183 — 204.)*

Kleinere Mittheilungen.

Mannit und Schleim aus Runkelrüben. KIRCHER unterwarf den Saft von 38 Pfund Runkelrüben der Gährung, welche nach $3\frac{1}{2}$ Tage Lagern $2\frac{1}{2}$ Tage dauerte und dann in Schimmelbildung und weitere Zersetzung überging. Die klar abgezogene Flüss. wurde zur Syrupsconsistenz verdampft, der Schleim durch Alkohol gefällt und aus dem Filtrate der Mannit gewonnen. — Der Mannit betrug im Ganzen 64 Gran, krystallisirte aus der wässrigen Lösung in schönen 6seitigen Prismen, löste sich in 4 Th. Wasser von 12° C und bestand, wie der Mannit aus der Manna, aus 40,1 C, 7,8 H, 52,1 O = $C_6 H_{14} O_6$. — Den durch Alkohol gefällten und gewaschnen Schleim löste man in vielem W., fällte ihn mit bas. essigs. Blei und zersetzte den N. z. Th. mit Schwefelwasserstoff, z. Th. mit Schwefels. Der abgeschiedene Schleim war nach dem Eintrocknen dem arab. Gummi sehr ähnlich; bei 100° getrocknet bestand er aus 41,45 C, 6,10 H, 52,5 O, was der Zusammensetzung des arab. Gummis ebenfalls sehr nahe kommt. (*Ann. der Pharm. XXXI. p.* 337 – 339.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

So eben erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Kreutzer, C. J., *Anthochronologion Plantarum Europae mediae.* — Blüthenkalender der Pflanzen des mittleren Europa. 16°. Masch. Velin. broch. 18 Gr. Pr. C.

Dieses sorgfältig gearbeitete Werkchen gewährt dem Botaniker und Blumenfreunde eine genaue, nach Monaten und alphabetisch geordnete Uebersicht der zu verschiedenen Jahreszeiten blühenden Pflanzen. Es umfasst Deutschland, Oestreich und die Schweitz und kann als Anhang zu den Floren dieser Länder betrachtet werden.

Wien, im Februar 1840.

Friedr. Volke's Buchhandlung.

Anstellungsgesuch.

Ein im Preussischen Staats-Examen wohlbestandener cautionsfähiger Pharmaceut, ausgestattet mit den besten Zeugnissen über seine moralische Führung und gute Geschäftskunde, seit einigen Jahren Administrator einer guten Apotheke, wünscht, Familienverhältnisse wegen, seine derzeitige Stellung mit einer ähnlichen zu vertauschen. Darauf Reflectirende belieben seine Adresse beim Herrn Leopold Voss in Leipzig zu erfragen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

7. März 1840. № 10.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Ueber das Verhalten des Chloräthers zu Schwefelkalium, von Löwig und Weidmann. — Weidmann und Schweizer über Holzgeist und Xylit.

Kl. Mitth. Saturationen. — Darstellung metallischen Eisens. — Der Mannit aus *Laurus Persea.* — Verfälschtes Catechu. — *Flavedo cort. Aurant.* — Krystallisirtes Kupferoxyd. — Analyse der Mineralquelle No. XIX. zu Soden. — *Fermentoleum Trifolii fibr.* — Jodstärke.

Ueber das Verhalten des Chloräthers zu Schwefelkalium, von Loewig und Weidmann.

Diese Versuche enthalten eine weitere Ausdehnung der früheren (Centralbl. 1839. S. 203), indem bei ihnen mehr zwischen den verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums unterschieden wurde.

1) Chloräther in und Einfach-Schwefelkalium. Wird eine weingeistige Lösung von reinem Einfach-Schwefelkalium bei vollkommen abgehaltener Luft mit Chloräther in zusammengebracht, so färbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit hellroth, ohne dass sich, auch nach mehreren Wochen, ein Niederschlag bildet. Es scheint sich hierbei ein eigenthümliches Salz, wahrscheinlich ein Schwefelsalz, bestehend aus $C_2 H_4 S + KS$, zu bilden, welches aber kaum von überschüssigem Schwefelkalium und Chlorkalium getrennt werden kann. Wird der Weingeist abdestillirt, so bleibt ein braunes zerfliessliches Salz zurück, welches einen höchst unangenehmen, faulenden Thierstoffen ähnlichen Geruch verbreitet. Beim Erhitzen schwärzt es sich und giebt flüchtige Producte, welche denselben Geruch besitzen, der sich beim Erhitzen des früher beschriebenen Schwefeläthers entwickelt. Lässt man die wässrige Auflösung dieses Salzgemenges einige Zeit an der Luft stehen, so bildet sich ein gelblicher Niederschlag, der schon in einer wenig erhöhten Temperatur zusammenbackt; er scheint ein Gemenge von Schwefel mit einer organischen Schwefelverbindung zu sein. Wird die Salzlösung mit einer Säure übersättigt, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff,

und es fällt ein gelblicher Körper zu Boden, der unter der Siedhitze des Wassers zu einem braunen öligen Harze zusammenschmilzt, welches ein Gemenge von Schwefel mit einer organischen Schwefelverbindung ist; die Flüssigkeit nimmt zugleich einen höchst unangenehmen, dem Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruch an, der besonders beim Erwärmen der Flüssigkeit hervortritt. Dieser Geruch rührt von einer weiterhin zu beschreibenden flüchtigen Schwefelverbindung her.

Lässt man eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit Chloräther in an der Luft stehen, so bildet sich nach und nach ein weisser Niederschlag und die Flüssigkeit färbt sich nicht so stark, wie bei Abschluss der Luft. Dieser Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit W. ausgewaschen und getrocknet. Der Niederschlag ist nicht immer von ganz gleicher Beschaffenheit, er ist je nach der Menge von Luft und der längeren oder kürzeren Einwirkung derselben verschieden. Gewöhnlich ist er ein blendend weisses Pulver, welches noch leichter ist als das früher unter dem Namen Vierfach-Schwefeläther in beschriebene, und demselben sonst in allen übrigen Eigenschaften gleicht; bei der trocknen Destillation liefert es ähnliche Producte. Lässt man die Luft bei der Bildung dieses Körpers anfänglich nicht in gehöriger Menge einwirken, so bildet sich viel von dem erwähnten Salze, und dann kann die weisse Substanz nicht mehr rein erhalten werden.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist folgende:

	Erste Portion.		Zweite Portion.			Berechnet.	
	1.	2.	1.	2.			
C	36,37	35,99	39,89	38,61	2	152,87	40,33
H	5,83	6,32	6,54	6,66	4	24,96	6,58
S	58,16	58,16	53,04	53,04	1	201,16	53,09
	100,36	100,47	99,47	98,31		378,99	100,00

2) Chloräther in und Dreifach-Schwefelkalium. Eine weingeistige Lösung von Dreifach-Schwefelkalium und Chloräther in geben bei abgehaltener Luft einen gelblichen Niederschlag, welcher sich nach und nach zu einer zusammenhängenden Masse vereinigt, ähnlich geronnenem Eiweiss. Die darüberstehende Flüssigkeit färbt sich röthlich und scheint von demselben Salze zu enthalten, das bei der Einwirkung des Chloräther ins auf Einfach-Schwefelkalium entsteht. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und im Wasserbade getrocknet. Er wird hierbei etwas weich, sintert zusammen, färbt sich dunkler gelb, nimmt einen Glanz an und wird elastisch, wie Kautschuck. Beim Erwärmen verbreitet er einen sehr stechenden, die Augen reizenden Geruch. Er kann über 100° geschmolzen werden, sein Schmelzpunkt und die Temperatur, bei der er sich

zersetzt, liegen aber sehr nahe; er liefert bei der Zersetzung ähnliche Producte, wie die vorhin beschriebene Verbindung.

Er besteht aus:

	1.	2.	3.			Berechnet.
C	12,57	12,04	12,21	2	152,87	12,90
H	2,21	2,53	2,28	4	24,96	2,11
S	85,41	85,41	85,41	5	1005,82	84,99
	100,19	99,98	99,90		1183,65	100,00

Es scheinen also zwei Atome Dreifach-Schwefelkalium bei der Einwirkung des Chloräthers sich in Einfach- und Fünffach-Schwefelkalium zu zerlegen. Das Einfach-Schwefelkalium giebt dann ohne Zweifel Veranlassung zur Bildung der rothen Flüssigkeit, indem sich $C_2 H_4 S + KS$ bildete. Es wäre wohl möglich, dass das Dreifach-Schwefelkalium ebenfalls ein Salz darstellt, bestehend aus $KS + KS_5$.

3) Chloräther in und Fünffach-Schwefelkalium. Chloräther giebt, bei abgehaltener Luft, mit einer weingeistigen Lösung von Fünffach-Schwefelkalium nach einiger Zeit denselben Niederschlag, wie mit Dreifach-Schwefelkalium; die darüberstehende Flüssigkeit färbt sich aber nicht roth, sondern wird farblos, wenn das Fünffach-Schwefelkalium nicht im Ueberschuss vorhanden war, welches sonst die Flüssigkeit gelb färbt. Die Identität des so erhaltenen Stoffes mit dem aus Dreifach-Schwefelkalium erhaltenen, dem er in allen äusseren Eigenschaften gleicht, wurde durch die Analyse bestätigt.

Rauchende Salpetersäure löst dieses Fünffach-Schwefeläther in unter Entwicklung von salpetriger Säure und Stickoxydgas auf. Verdünnte Salpeters. wirkt langsamer, es bleibt, auch nachdem die Einwirkung durch Wärme unterstützt worden ist, ein Skelett von Schwefel zurück, welches nur schwierig vollständig aufgelöst werden kann. Die Lösung enthält Schwefelsäure und Sulfätherinschwefelsäure, dieselbe Säure, welche durch Oxydation des Doppelt-Schwefeläthers* mit Salpetersäure entsteht.

Von Kalilösung wird das Fünffach-Schwefeläther in, selbst nach längerem Kochen, nicht angegriffen. Es wird keine Spur Schwefel aufgelöst.

Die verschiedenen Verbindungen des Schwefels mit Aether in sind in Chloräther in und in einem Gemenge von Weingeist mit Chloräther in etwas löslich.

4) Verhalten des Doppelt-Schwefeläthers zu Chlor und Brom. Trocknes Chlorgas färbt das Doppelt-Schwefeläther in anfangs grün-

* Früheren vierfach Schwefeläthers.

lich, bei längerer Einwirkung schmilzt es zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, welche zuletzt schwarz und dick wird; zuletzt bildet sich Salzsäure und Chlorschwefel, welcher abdestillirt werden kann. Chlorwasser wirkt nur sehr langsam auf Doppelt-Schwefelätherin ein, es wird nämlich ein Theil desselben in eine in Wasser lösliche Substanz verwandelt. Die vollständige Auflösung konnte aber auch nach Monate langer Einwirkung nicht erreicht werden. Wird die so erhaltene Lösung, welche Salzsäure enthält, zur Entfernung derselben im Wasserbade eingedampft und nach vollständiger Entfernung derselben der Rückstand wieder mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so erhält man ein leichtlösliches Barytsalz, welches eine schwefelhaltige organische Säure enthält; es wurde nicht weiter untersucht.

Trocknes Brom verwandelt das Doppelt-Schwefelätherin in eine dunkelgrüne Flüssigkeit, zugleich bilden sich Bromwasserstoffsäure und Bromschwefel. Das vollständig mit Brom zersetzte Schwefelätherin giebt bei der Behandlung mit einer Kalilösung, nachdem der Bromschwefel grösstentheils abdestillirt ist, eine ölige flüchtige Flüssigkeit, welche einen unangenehmen süsslichen Geruch besitzt. Durch Behandlung mit Kali ist sie aber kaum rein zu erhalten, da der Schwefel, welcher durch Zersetzung des Bromschwefels entsteht, von derselben aufgelöst wird, und dann durch Kali nicht vollständig gelöst werden kann. Brom scheint diesen Körper, auch unter Mitwirkung von Wasser, nicht weiter zu zersetzen, wodurch er wahrscheinlich von Schwefel gereinigt werden kann.

5) Chloräther in und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium. Wird eine weingeistige Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium bei abgehaltener Luft mit Chloräther in zusammengebracht, so bildet sich bald eine grosse Menge Krystalle von Chlorkalium; sonst wird nichts abgeschieden, die Flüssigkeit bleibt farblos und nimmt einen höchst unangenehmen Geruch an. Bei der Destillation derselben entweicht etwas Schwefelwasserstoff, und es destillirt eine weingeistige Flüssigkeit, welche eine sehr flüchtige Schwefelverbindung aufgelöst enthält, welche, nachdem der Schwefelwasserstoff durch ein wenig essigsaures Bleioxyd entfernt worden ist, einen sehr unangenehmen, dem Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruch besitzt. Diese weingeistige Lösung giebt, nach dem Verdünnen mit Wasser, in Eisenoxydsalzen einen grünen, in Kupferoxydsalzen einen blauen, in Bleioxydsalzen einen schwefelgelben Niederschlag, welcher aber nach einiger Zeit weiss wird. Silbersalze werden gelb, Sublimat weiss, Chlorgold und Chlorplatin gelb niedergeschlagen. Wasser scheidet aus der weingeistigen Lösung nichts aus, an der Luft wird sie nach einiger Zeit milchig.

Die Bleiverbindung dieses Körpers gab bei der Analyse folgende Resultate:

				Berechnet.
C	8,71	2	152,87	8,16
H	1,71	4	24,96	1,33
S	21,60	2	402,33	21,46
Pl	68,05	1	1294,50	69,04
	100,07		1874,66	99,99

Die rationelle Formel dieser Verbindung ist $Pb\,S + (C_2\,H_4)\,S$. Die flüchtige Verbindung, aus der dies Schwefelsalz gebildet wurde, ist daher $C_2\,H_4\,S + H_2\,S$; sie kann demnach Schwefelwasserstoff-Schwefelätherin genannt werden, und ist eine dem Mercaptan entsprechende Verbindung.

Nachdem die so eben beschriebene Verbindung, der Weingeist und das nicht zersetzte Chlorätherin abdestillirt worden sind, setzt sich im Rückstande eine ölige Flüssigkeit ab, welche beim Erkalten fest wird. Dies ist dieselbe Substanz, welche früher einmal, bei der Bereitung von Doppelt-Schwefelätherin, erhalten worden war. Die damals angegebene Zusammensetzung $C_4\,H_{10}\,S_4$ könnte jetzt vielleicht auf die Formel $C_2\,H_4\,S_2 + (C_2\,H_4\,S + H_2\,S)$ zurückgeführt werden. Dieser Körper entsteht wahrscheinlich durch den Einfluss der nicht ganz abgehaltenen Luft, welche einen Theil des Wasserstoffs der vorhergehenden Verbindung oxydirt.

Ueberlässt man die weingeistige Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und Chlorätherin dem Einflusse der Luft, so bildet sich neben Chlorkalium ein weisser flockiger Niederschlag, welcher in gelinder Wärme schmilzt und ein Gemenge des so eben beschriebenen Stoffes mit Doppelt-Schwefelätherin ist.

Aus diesen Versuchen scheint bestimmt hervorzugehen, dass das Aetherin $= C_2\,H_4$ und nicht $C_4\,H_8$ ist. Die Reihe der aus der vorigen und gegenwärtigen Abhandlung bekannten Verbindungen des Aetherins mit Schwefel wäre also folgende:

Einfach (Doppelt)-Schwefelätherin:	$C_2\,H_4\,S$ oder $C_4\,H_8\,S_2$.
Flüchtiges Schwefelwasserstoff-Schwefelätherin:	$C_2\,H_4\,S + S\,H_2$ oder $C_4\,H_8\,S_2 + S_2\,H_4$.
Doppelt (Vierfach)-Schwefelätherin:	$C_2\,H_4\,S_2$ oder $C_4\,H_8\,S_4$
Fixes Schwefelwasserstoff-Schwefelätherin:	$C_2\,H_4\,S_2 + (C_2\,H_4\,S) + SH_2$ od. $C_4\,H_8\,S_4 + (C_4\,H_8\,S_2 + S_2\,H_4 + S\,H_2)$.
Fünffach-Schwefelätherin:	$C_2\,H_4\,S_5$ oder $C_4\,H_8\,S_{10}$.
Halb Schwefelätherin-Schwefelsäure:	$C_2\,H_4\,S_{\frac{1}{2}} + 2\,SO_3 + aq$ oder $C_4\,H_8\,S + 4\,SO_3 + 2\,aq$.

(Pogg. Ann. XLIX. p. 123—133.)

Weidmann und Schweizer über Holzgeist und Xylit.

Diese wichtige Abhandlung enthält sehr wesentliche Berichtigungen und Ergänzungen der frühern Arbeit derselben Verfasser (Centralbl. 1838. S. 452 ff.). Es ergiebt sich aus derselben, dass der Holzgeist allerdings ein wahrer Alkohol ist; dass er sich zu Kalium und Kali ganz analog verhält wie Weingeist, aber die Produkte leichter weitere Zersetzungen eingehen; dass kleesaurer Holzäther durch Kali in der That Holzgeist liefert und jener früher angegebene ölige Körper (C_{20} H_{42} O) nur ein secundäres Produkt ist; dass endlich Loewigs frühere Angaben über das Verhalten des Holzgeists zu Kalium daraus entsprungen sind, dass Loewig, welcher seinen Holzgeist mehrmals über Chlorcalcium rectificirte, nicht Holzgeist (welcher beim Chlorcalcium blieb), sondern Xylit vor sich hatte. Der Xylit, welcher den rohen Holzgeist fast stets begleitet, ja nach den Beobachtungen der Verf. zuweilen fast ganz allein bildet, ist nicht, wie Berzelius annimmt, ein Gemenge von Holzgeist und essigs. Holzäther, sondern ein eigenthümlicher, durch Behandlung mit Kali und Schwefels. eine Reihe interessanter Produkte gebender Körper. Unter den erstern ist der wichtigste eine Säure (Xylitsäure), die sich als Oxydationsstufe des Acetyls betrachten lässt, unter den letztern der früher von den Verfassern Mesit, jetzt aber, da sie seine Verschiedenheit von Reichenbachs Mesit erkannt haben, Mesiten genannte Stoff. Ueber die Theorie aller dieser Stoffe und über den Mesit im rohen Holzgeiste, welchen Berzelius nur für essigs. Holzäther erklärt, werden sich die Verf. in einer Fortsetzung dieser Abhandlung weiter verbreiten.

A. Holzgeist. 1) Oxals. Holzäther und Kali. Um reinen oxals. Holzäther zu bekommen, destillirte man gleiche Theile wasserfreien Holzgeist und Kleesäure längere Zeit, indem das Uebergehende immer in die Retorte zurückgegossen wurde; endlich gestand das Destillat nach dem Erkalten zu einer vollkommen farblosen krystallinischen Masse, welche alle Eigenschaften des reinen kleesauren Holzäthers besass. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade so lange im geschmolzenen Zustande erhalten, bis jede Spur von eingemengtem Holzgeist entfernt war. Der auf diese Weise bereitete reine kleesaure Holzäther wurde mit Kalilösung einer Destillation unterworfen, und ein Destillat erhalten, welches etwas milchig war; allein Oeltropfen konnten keine bemerkt werden. Die Flüssigkeit wurde durch Rectification über Chlorcalcium entwässert, und ein geistiges Produkt erhalten, das in zwei Portionen analysirt wurde.

C	36,39	45,24	2	37,97
H	12,81	12,41	8	12,40
O	50,80	42,35	2	49,63
	100,00	100,00		100,00

Diese Analysen zeigen, dass durch die Einwirkung des Kalis auf den kleesauren Holzäther wirklich Holzgeist ausgeschieden wurde, dass sich derselbe aber zum Theil schon durch weitere Einwirkung verändert hatte.

Auch der essigs. Holzäther giebt mit Kali Holzgeist; daneben ein eigenthümliches, weiter unten zu beschreibendes Salz (essigs. Kali + essigs. Holzäther).

2) Holzgeist und Kali. Eine wässrige Lösung von Kali verändert den Holzgeist, selbst bei vollständig abgehaltener Luft, sehr schnell. Es bildet sich ein gelblichweisser flockiger Niederschlag, und die darüber stehende Flüssigkeit färbt sich gelb. Dauert die Einwirkung längere Zeit, so sammeln sich auf der Oberfläche gelbliche Oeltropfen. Der Niederschlag verhält sich in den meisten Beziehungen wie ein Harz.

Wird Holzgeist mit wässriger Kalilösung destillirt, so geht im Anfange unveränderter Holzgeist über, später wird das Destillat milchig und bedeckt sich mit Oeltropfen. Wird der übergegangene Holzgeist mehrere Male über eine Kalilösung destillirt, so vermehren sich die Oeltropfen. Diese ölige Substanz hat einige Aehnlichkeit mit Methol.

Wasserfreier Holzgeist kann eine grosse Menge von Kalihydrat auflösen; er färbt sich aber augenblicklich dunkelroth, wenn auch die Luft vollständig abgeschlossen wird, und nach einiger Zeit bildet sich ein gelblicher Niederschlag. Dieser löst sich in Wasser mit Zurücklassung von ein wenig Harz auf, und besteht aus kohlensaurem Kali. Wird die geistige Kalilösung mit Wasser vermischt, so bildet sich eine gelbe Milch, nach einigen Tagen klärt sich die Flüssigkeit, welche noch stark braunroth gefärbt ist, und auf ihrer Oberfläche sammeln sich einige Tropfen von einem braunen Oele. Die von den Oeltropfen getrennte Flüssigkeit giebt bei der Destillation anfangs Holzgeist und später die schon beschriebene milchige Flüss.

3) Holzgeist und Kalium. Der Holzgeist war nach einer angestellten Analyse vollkommen rein. Kalium löste sich darin unter heftigem Kochen und starker Wärmeentwicklung auf, ohne dass er sich färbte. Dabei wird eine bedeutende Menge von Wasserstoffgas entwickelt (eine Kaliumkugel von der Grösse einer Erbse entwickelte 6 bis 8 Kubikzoll Gas). Es konnte auf diese Weise eine grosse Menge von Kalium in dem Holzgeist aufgelöst werden, ohne dass sich etwas ausschied und ohne dass sich derselbe färbte, wenn der Apparat gehörig abgekühlt wurde.* Nach lange fortgesetzter Einwirkung des Kaliums erlangte das Ganze ein öliges Ansehen und färbte sich nach und nach braun. Nach dem Erkalten erstarrte das

* Das Kalium kann als Reagens auf Holzgeist dienen. Ist derselbe rein, so findet bei gehöriger Vorsicht keine Färbung statt; bei Anwesenheit von Xylit hingegen wird sehr schnell eine dunkle Färbung hervorgebracht.

Ganze zu einer krystallinischen Masse, und ehe alles fest geworden war, liessen sich oft mehrere Linien lange farblose Krystalle darin unterscheiden.

Die so behandelte Masse wurde zur Entfernung des nicht zersetzten Holzgeistes erhitzt, zu dessen vollständiger Austreibung eine ziemlich hohe Temperatur erforderlich war. Nach Entfernung desselben wurde der Rückstand mit Wasser destillirt; er lieferte ein geistiges Destillat, welches in allen Eigenschaften mit Holzgeit übereinkam. Der Rückstand in der Retorte war eine Auflösung von Kali, welche blos durch Spuren von andern Stoffen, Harz u. s. w. verunreinigt war.

Eine andere Menge von mit Kalium behandeltem Holzgeist wurde unter der Luftpumpe abgedampft, und hierbei eine weisse Salzmasse erhalten, welche sich an der Oberfläche etwas braun gefärbt hatte. Die Analyse derselben gab folgende Resultate;

				Berechnet.
C	21,73	4	305,74	23,85
H	6,21	14	87,36	6,81
O	25,96	3	300,00	23,37
KO	46,10	1	589,92	45,97
	100,00		1283,02	100,00

Diese Verbindung kann demnach betrachtet werden als eine Verbindung von Holzätherkali mit Holzgeist, $KO \cdot C_2 H_6 O + C_2 H_8 O_2$. In einer höheren Temperatur kann der Holzgeist entfernt und das Holzätherkali rein erhalten werden. An der Luft zieht diese Verbindung leicht Feuchtigkeit an und zersetzt sich, indem sowohl das Kali als der Holzäther Wasser aufnehmen und sich in Kalihydrat und in Holzgeist verwandeln.

Die 1—2 p. c. des angewendeten Holzgeistes betragenden Nebenprodukte sind hauptsächlich folgende: Ein indifferentes dunkelbraunes Harz, welches sich beim Vermischen des mit Kalium behandelten Holzgeistes mit Wasser in geringer Menge ausscheidet; es schmilzt in höherer Temperatur, und ist in Weingeist und Holzgeist löslich. Die von diesem Harze getrennte alkalische Flüssigkeit giebt beim Uebersättigen mit einer Säure eine kleine Menge eines gelblichen flockigen Niederschlags, welcher beim Erwärmen der Flüssigkeit zu einem dunkeln Harze schmilzt; er ist ebenfalls in Weingeist und Holzgeist löslich, und diese Lösungen röthen Lackmus. Dieser Stoff kommt überhaupt in seinen Eigenschaften mit den sauren Harzen überein. Wird zu der Flüssigkeit, aus welcher dieses saure Harz abgeschieden worden ist, Bleizucker und Ammoniak gesetzt, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, welcher nach der Zerlegung durch Schwefelwasserstoff eine in Wasser lösliche Säure liefert, welche beim Abdampfen zu einer gelben Masse eintrocknet. Die von dem Bleiniederschlage getrennte Flüssigkeit enthielt

noch eine kleine Menge eines gelben Stoffes, welcher nach der Entfernung des Bleis und nach dem Abdampfen mit Weingeist ausgezogen werden kann.

Es ergiebt sich also, dass der Holzgeist ein wahrer Alkohol und jede auf letztern sich beziehende theoretische Betrachtung auch hier anwendbar sei.

B. Xylit. Ueber die bereits in der frühern Abhandlung beschriebene Trennung des Xylits vom Holzgeist ist noch Folgendes zu bemerken: Wenn die grösste Menge von Holzgeist durch Chlorcalcium entfernt ist, so hält bei einer folgenden Rectification das Chlorcalcium auch Xylit zurück, so dass man beim Ausscheiden mit Wasser wieder ein Gemenge bekommt. Wenn man daher reinen Holzgeist haben will, so muss man diese letzten Portionen auf die Seite thun. Die Verbindung des Holzgeistes mit Chlorcalcium verliert bei 100° immer ein wenig Holzgeist, weshalb die Rectificationen mehr wiederholt werden müssen, als man es eigentlich erwarten sollte. Am besten ist es, mit einer grossen Masse zu arbeiten, wobei man verschiedene Portionen scheidet, und so den wenig scharfen Gränzen nicht zu nahe kommt.

Der früher beschriebene Xylit war kein ganz reines Produkt; er enthielt, neben kleinen Mengen von andern Stoffen, ohne Zweifel noch etwas Holzgeist. Die Verf. haben (s. a. a. O.) das Glück gehabt, einen Xylit zu erhalten, der ausser Mesit kaum Spuren von andern Substanzen enthielt, so dass sie nach der anzugebenden Reinigungsmethode bei mehreren Bereitungen immer denselben reinen Xylit von derselben Zusammensetzung erhielten. Bei der Einwirkung des Kalis auf den Xylit kommt eine Reaction vor, durch die man auf der Stelle erkennen kann, ob man es mit einem mehr oder weniger reinen Xylit zu thun habe, indem selbst geringe Beimengungen dieselbe etwas vermindern. Die Reinigungsmethode muss bei der Darstellung des Xylits nicht versäumt werden, obgleich damit nicht gesagt ist, dass man nach derselben immer einen ganz reinen Xylit erhalte; denn aus derselben Fabrik erhielten die Verf. später Material, aus dem sie, nach vorgenommener Reinigung, doch keinen reinen Xylit bekamen.

Der von dem Holzgeist vollkommen gereinigte wasserfreie Xylit wird einer Destillation für sich unterworfen, welche den Zweck hat, den grössten Theil vorhandenen Mesits zu entfernen. Sobald das Destillat, wenn es mit Wasser vermischt wird, etwas ausscheidet, wird die Destillation unterbrochen. Das Uebergegangene wird nun mit einer grösseren Menge von fein zerriebenem Chlorcalcium mehrere Tage in Berührung gelassen. Ein Theil Xylit verbindet sich mit demselben zu einer aufgequollenen Masse, und in dem darüberstehenden unverbundenen Xylit ist der grösste Theil der eingemengten Stoffe aufgelöst. Man bringt nun die Masse auf einen Trichter und lässt die Flüssigkeit so viel als möglich ablaufen. Der Rückstand wird nun in einem Destillationsapparate auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Verbin-

dung sich zersetzt und der gereinigte Xylit überdestillirt. Der bei mehrern Bereitungen auf diese Art dargestellte Xylit hatte folgende Zusammensetzung:

	erste Bereitung.			zweite Bereitung.			
C	57,78	58,16	59,07	57,94	57,54	57,49	58,50
H	10,37	10,83	10,54	10,04	10,09	10,56	10,04
O	31,85	31,01	30,39	32,02	32,36	31,95	31,46
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	dritte Bereitung.			vierte Ber.	Rechnung.		
C	56,90	57,31	58,20	57,06	6 = 458,610		58,58
H	9,90	9,90	10,29	10,69	12 = 47,877		9,56
O	33,20	32,79	31,50	32,25	$2\frac{1}{2}$ = 250,000		31,86
	100,00	100,00	100,00	100,00	783,487		100,00

Auch Gmelin erhielt bei fractionirter Destillation seines Lignons einmal dieselbe Zusammensetzung. — Reiner Xylit riecht angenehm, sehr flüchtig, schmeckt brennend, hat ein spec. Gew. = 0,816, mischt sich in allen Verhältnissen mit W., Weingeist und Aether, löst wenig Chlorcalcium auf, brennt mit heller Flamme, kocht bei 61°,5 und hat ein spec. Gew. des Dampfes = 2,177.

Xylit und Schwefelsäure. Die frühern Resultate werden vollständig bestätigt; auch das früher über Mesiten (damals Mesit genannt) gesagte. Das Mesiten besteht aus:

C	55,79	54,87	54,75	6 =	458,610	55,03
H	9,64	9,14	9,40	12 =	74,877	9,00
O	34,57	35,99	35,85	3 =	300,000	34,97
	100,00	100,00	100,00		833,487	100,00

Mesiten mit Kalihydrat übergossen, schwillt zu einer gallertartigen Masse an, welche sich nach einiger Zeit gelb färbt. Die gebildeten Produkte sind noch nicht untersucht; sie sind wahrscheinlich ähnlich denen, die bei der Einwirkung des Kalis auf Xylit entstehen, von denen ausführlich gesprochen werden wird. Kalium oxydirt sich in Mesiten mit grosser Heftigkeit unter starkem Kochen; es wird aber dabei kein Gas gebildet. Nach kurzer Zeit entsteht eine weisse gallertartige Masse. Löst man diese in Wasser, so scheidet sich eine ölige Flüssigkeit aus.

Verhalten des Xylits zu Braunstein und Schwefelsäure. Ward ein Gemenge von 2 Theilen Xylit mit 2 Th. Braunstein und 3 Th. Schwefelsäure, die mit gleich viel Wasser verdünnt worden war, einer Destillation unterworfen, so begann schon bei gelinder Erwärmung die gegenseitige Einwirkung der Substanzen, und dauerte selbst bei Entfernung des Feuers einige Zeit fort. Dabei destillirte in die Vorlage eine leichtflüchtige

Substanz, die den stechenden Geruch und Geschmack des Aldehyds besass. Sobald die Temperatur nur ein wenig erhöht wurde, verstärkte sich das Kochen und Schäumen, und die Masse drohte überzusteigen. Die Operation wurde daher bei einer schwachen Hitze geleitet, bis die grösste Einwirkung vollendet war, dann wechselte man die Vorlage und steigerte die Hitze. Es destillirte nun ein saures Wasser über bis zu Ende der Destillation, die beim Eintrocknen der rückständigen Masse unterbrochen wurde. Während der ganzen Operation bildete sich keine Spur von schwefliger Säure. Die Flüss., die im Anfange der Destillation übergegangen, wurde mit Chlorcalcium entwässert und mit trocknem Ammoniak gesättigt, um sie auf Aldehyd zu prüfen. Beim Vermischen der ammoniakalischen Flüssigkeit mit wasserfreiem Aether entstand sogleich eine milchige Trübung, und nach einiger Zeit bildete sich darin eine Menge von grossen Krystallen, die Aldehydammoniak waren.

Verhalten des Xylits zu Kalilösung. Man destillirte längere Zeit Xylit mit einer wässrigen Kalilösung, wobei das Uebergegangene immer wieder in die Retorte zurückgegossen wurde. Am Ende erhielt man ein milchiges geistiges Destillat, auf dem wenige Oeltropfen schwammen. Dasselbe wurde vor Zutritt der Luft geschützt, filtrirt und die klare Lösung durch Chlorcalcium entwässert. Die erhaltene Flüssigkeit wurde nun abermals mit Chlorcalcium auf dem Wasserbade destillirt, wobei unveränderter Xylit überging, während mit dem Chlorcalcium Holzgeist verbunden blieb, der mit Wasser ausgeschieden und in seinen übrigen Eigenschaften deutlich erkannt werden konnte. Der Rückstand, der bei der Destillation von Xylit mit Kali in der Retorte blieb, wurde, nachdem er von einer geringen Quantität eines gelben Harzes abfiltrirt worden war, mit verdünnter Schwefels. übersättigt und destillirt. Es erschien in der Vorlage ein ziemlich stark saures Wasser, auf dem einige Oeltropfen schwammen, die beim Umschütteln der Flüssigkeit aber sogleich wieder gelöst wurden. Das saure Destillat sättigte man mit kohlensaurem Baryt, filtrirte und dampfte die Lösung zur Trockniss ein, wobei man eine bedeutende Quantität eines fast farblosen Salzes erhielt, das in seinen äusseren Eigenschaften mit dem essigsauren Baryt übereinkam. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes bestätigte dies.

Verhalten des Xylits zu Kalihydrat. Wird reiner wasserfreier Xylit mit Kalihydrat zusammengebracht, so bildet sich augenblicklich ein Kalisalz, das in weissen silberglänzenden Blättchen die Flüssigkeit erfüllt. Um diese erste Einwirkung genau studiren zu können, schüttelte man den Xylit nur mit wenig fein geriebenem Kalihydrat, und sobald sich das Kalisalz gebildet hatte, filtrirte man dasselbe vor Zutritt der Luft geschützt. Das etwas gelb gefärbte Filtrat wurde für sich destillirt und das geistige Destillat über Chlorcalcium auf dem Wasserbade rectificirt. Das Uebergehende

war reiner Xylit, während das Chlorcalcium Holzgeist zurückhielt. Das weisse Salz nennen die Verf. xylitsaures Kali.

Die Darstellung dieses Salzes im reinen Zustande ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Vor allen Dingen muss man einen reinen Xylit haben. Enthält derselbe noch etwas Holzgeist, so scheidet sich das xylitsaure Kali nicht sogleich aus, indem dasselbe in Holzgeist sehr leicht löslich ist. Erst bei fernerem Zusatze von Kalihydrat erscheint es dann; allein nun ist eine weitere Zersetzung des Xylits schon zum Theil vor sich gegangen. Hat man einen Xylit, der noch Mesit oder andere Substanzen enthält, die bisweilen den Xylit verunreinigen, wie vielleicht Aldehyd u. s. w., so bräunt sich die Flüssigkeit beim Zusammenbringen mit Kalihydrat, schon während sich das Salz ausscheidet. Dieses ist dann fast nie ganz vollständig mehr von diesen gefärbten Zersetzungsprodukten zu befreien. Enthält der Xylit etwas grössere Mengen von diesen zufälligen Beimengungen, so ist derselbe ganz untauglich zur Darstellung des xylitsauren Kalis.

Um dieses Salz im reinen Zustande darzustellen, verfährt man auf folgende Weise: Man bringt zu dem Xylit fein geriebenes Kalihydrat in kleinen Portionen, indem man den Zutritt der Luft so viel wie möglich vermeidet, und schüttelt jedesmal die Masse heftig um, damit das Kalipulver besser einwirken könne und nicht wieder zu Klümpchen zusammenbacke. Das Salz scheidet sich nach einigen Augenblicken aus, und schwimmt, wenn der Xylit ganz rein ist, in weissen silberglänzenden Blättchen in der Flüss. Sobald die Masse etwas braun zu werden anfängt, wird der Zusatz von Kalihydrat unterbrochen und das Ganze kurze Zeit ruhig stehen gelassen, wobei das etwa zusammengebackene Kali sich zu Boden setzt, während sich darüber das Salz sammelt. Man schlämmt dasselbe sorgfältig mit der Flüss. von dem Kali ab und bringt es, vor Zutritt der Luft geschützt, auf ein trocknes Filter. Sobald die Flüssigkeit abgelaufen ist, wäscht man es noch mit etwas wasserfreiem Xylit aus, bis es ganz weiss ist, und bringt es dann schnell auf dem Filter unter die Luftpumpe neben Schwefelsäure, welche ihm in dem luftverdünnten Raume den noch anhängenden Xylit entzieht. Ist derselbe vollständig entfernt, so hat man das xylitsaure Kali in möglichst reinem Zustande. In diesem stellt es ein Aggregat von silberglänzenden Blättchen dar, das sich fettig anfühlen lässt. An der Luft ist es ausserordentlich zerfliesslich, weshalb man bei Versuchen damit immer so rasch als möglich verfahren muss. In Wasser löst es sich sehr leicht auf, die Lösung wird aber bei Zutritt der Luft zersetzt unter Bildung von essigsaurem Kali. In wasserfreiem Holzgeist ist es ebenfalls leicht löslich; allein in wasserfreiem Xylit ist es fast unlöslich. Die Analyse des reinen Salzes lieferte folgende Resultate:

C	33,87	18 =	1375,83	34,14
H	4,92	30 =	187,19	4,64
O	18,21	7 =	700,00	17,35
KaO	43,00	3 =	1769,76	43,87
	100,00		4032,78	100,00

Vielleicht $= 3\ (C_4\ H_6\ O_{1\frac{1}{2}} + KaO) + C_6\ H_{12}\ O_{2\frac{1}{2}}$, xylits. Kali + Xylit, wenn Xylitsäure $= C_4\ H_6\ O_{1\frac{1}{2}}$ d. h. ein Oxyd des Acetyls ist.* — Behandelt man dieses xylits. Kali mit Wasser an der Luft und dampft ein, so erhält man essigs. Kali, nach wiederholten Analysen.

(Beschluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Saturationen. H. Reinsch, welcher als Absicht bei Vorschrift von Saturationen kohlens. Salze mit organischen Säuren annimmt, eine mit Kohlensäure gesättigte Flüss. zu erhalten, welcher Zweck allerdings bei dem gewöhnlichen Verfahren nicht erreicht wird, löst, um den Zweck besser zu erfüllen, die vorgeschriebene Menge kohlens. Kalis gleich in dem vorgeschriebenen Wasser auf und mischt dann die Citronens. oder den Essig langsam zu. Dabei entweicht nur wenig Kohlensäure. Die so erhaltenen Mixturen dürfen nicht fest zugestöpselt werden. Statt des Citronensafts wendet man besser Citronens. ($\frac{2}{3}$ des vorgeschriebenen kohlens. Kalis) an. Bei Essig, dessen Säuregehalt wechselt, muss man sich immer erst eine heissbereitete Normalsaturation anfertigen. *(Jahrb. f. prakt. Pharm.* 1839. *p.* 234.*)*

---

* Analog ist die oben erwähnte Verbindung von essigs. Kali mit essigs. Holzäther. Bringt man wasserfreien essigs. Holzäther mit Kalihydrat unter den Umständen in Berührung, die bei der Darstellung des xylits. Kalis beobachtet wurden, so finden ähnliche Erscheinungen statt wie in letzterem Falle. Die Masse erhitzt sich sogleich, und in einigen Augenblicken scheidet sich ein flockiges schneeweisses Salz aus, das ganz auf dieselbe Weise im reinen Zustande erhalten werden kann, wie das xylitsaure Kali. Da hierbei keine weiteren Zersetzungsprodukte, wie beim Xylit der Fall ist, gebildet werden, so hat man auch bei der Reinigung keine Rücksicht auf solche zu nehmen. Da in der aufgequollenen flockigen Masse sich das freie Kalihydrat nur langsam zu Boden setzt, so ist es rathsam, das unter der Luftpumpe getrocknete Salz schnell zu reiben und noch ein Mal mit essigsaurem Holzäther zusammenzubringen, damit das eingemengte Kalihydrat noch in Verbindung geht. Das getrocknete reine Salz stellt ein feines mehlartiges Pulver dar, das sehr zerfliesslich ist.

Es besteht aus:

			Berechnet.
C	29,57	30 = 2293,05	27,54
H	4,97	48 = 299,50	3,59
O	21,66	22 = 2200,00	26,39
KaO	43,80	6 = 2539,52	42,48
	100,00	8332,07	100,00

Die rationelle Formel wäre demnach $= 6\ (C_4\ H_6\ O_3 + \dot{K}) + (C_4\ H_6\ O_3 + C_2\ H_6\ O)$.

Darstellung metallischen Eisens nach CAPITAINE. Man tauche reines Zink in eine möglichst neutrale Lösung von Eisenchlorür; nach kurzer Zeit, besonders wenn man die Flüssigkeit zum Sieden bringt, wird das Zink brüchig und magnetisch, und zuletzt findet man nichts als ein zerreibliches Stück reines Eisen. Noch besser ist, das Zink an einen blanken Kupferstreifen zu löthen. Das Eisen lagert sich dann auf das Kupfer ab; doch geht diese Fällung langsam vor sich. In beiden Fällen wird die Ausscheidung des Eisens von einer Wasserstoffentwicklung begleitet. *(Comptes rendus* 1839. *sec. sem. p.* 737.)

Der Mannit aus *Laurus Persea* (*avocatier*), dessen reichliche Anwesenheit in der Frucht dieser Pflanze *(graine d'avocat)* AVEQUIN angegeben hat, ist nach der Analyse von MELSENS völlig identisch mit dem Mannit der Manna; er besteht nämlich aus:

C	39,9	39,8	39,6
H	7,7	7,6	7,7
O	52,4	52,6	52,7
	100,0	100,0	100,0

Man erhält ihn, wenn man die zerstossnen Früchte mit kochendem Alkohol behandelt, die bräunliche Flüss. hinstellt und die darin anschiessenden unreinen Mannitnadeln durch Wiederauflösung in Alkohol, Behandlung mit Thierkohle und Krystallisation reinigt. *(Ann. de Chim. et de Phys.* 1839. *Sept. p.* 109—111.)

Verfälschter Catechu. GIRARDIN und PREISSER, angeregt durch die Bekanntmachung der von REINSCH bezeichneten jetzt üblichen Methode, gelben würflichen Catechu durch Schmelzen für sich (oder wohl auch mit verwerflichem Zusatz von etwas chroms. Kali) in braunen zu verwandeln, zeigen an, dass seit einigen Jahren unter dem Namen *Cachou épuré* in Frankreich ein dem braunen Catechu ähnliches *factitium* vorkommt. Dasselbe bildet 500—2000 Grm. schwere dunkelbraune, glänzende, wie in Formen gegossene und erstarrte Stücken, von röthlichbraunem, glasigem Bruche und sehr bitterem, zusammenziehendem Geschmacke. Die Untersuchung zeigte, dass die Masse 40 p. c. getrocknetes Blut als Verfälschung enthielt, was bei der Hartnäckigkeit, mit welcher der Faserstoff den Farbstoff zurückhält, bewirkt, dass solcher Catechu nicht mehr färbt, als wenn er 30—40 p. c. Farbstoff enthielte. *(Journ. de Pharm.* 1840. *Janv. p.* 50—53.)

Flavedo cort. Aurant. wird nach H. REINSCH am schnellsten und besten bereitet, wenn man die Schalen trocknet, in einem Mörser gröblich stösst und dann mit dem Pistill reibt; dabei wird die schwammige Substanz schnell zu feinem Pulver, die *flavedo* aber bleibt in Körnern zurück, die sich durch Sieben trennen lassen. Der Process ist einigemal zu wiederholen. *(Jahrb. f. prakt. Pharm.* 1839. *p.* 235.)

Krystallisirtes Kupferoxyd erhielt HAENLE, indem er ein 4‴ dickes, 2″ langes, 1″ breites Stück Kupfer zwischen Pfeifenthon in einem Tiegel fest einpackte und im Kalkofen 96 Stunden lang der stärksten Weissglühhitze aussetzte. Es bildete sich um das Metall erst eine krystallinische Kruste von Oxydul und darauf die Oxydkrystalle. *(Jahrb. für prakt. Pharm.* 1839. *p.* 238.)

Analyse der Mineralquelle No. XIX. zu Soden nach ihrer Fassung, von Liebig. Temp. 10,5° C, spec. Gew. bei + 8° — 1,00705. Bestandtheile in 16 Unzen: Gran 50,1301 Chlornatrium, 0,6382 Chlorkalium, 0,2903 schwefels. Magnesia, 0,1853 schwefels. Kalk, 4,9995 kohlens. Kalk, 3,1690 kohlens. Magnesia, 0,1541 kohlens. Eisenoxydul, 0,0228 Thonerde 0,1830 Kieselerde, Spuren von Brom, Lithion und Quellsäuren, 22,7624 freie Kohlens. (50,5 cub.") *(Ann. d. Pharm. XXXI. p.* 61—62.)

Fermentoleum Trifolii fibr. ist von Bley dargestellt worden, indem er das bereits zur Extractbereitung benutzte Kraut mit W. übergossen an einen warmen Ort stellte, bis sich ein resedeähnlicher Geruch entwickelte und dann destillirte. Das Destillat gab jedoch erst durch Behandlung mit Kochsalz und Aether und Abdestilliren des letztern eine kleine Menge eines blassgelben, leichten, den *Ferm. Farfarae* ähnlichriechenden, brennend-aromalisch schmeckenden Oeles, welches in W. wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, ganz flüchtig und brennbar war. Beim Verbrennen im Silberlöffel lief der letztere bunt an. *(Jahrb. f. pr. Pharm.* 1839. *p.* 207—208.*)*

Jodstärke erhält man nach Winckler am jodreichsten, wenn man ausgebreitetes Amylon mit einem Gefässe voll Jod unter eine Glocke bringt. Nach 8 — 14 Tagen hat die Stärke so viel Jod absorbirt, dass sie fast schwarz aussieht, schwach nach Jod riecht und per Unze 36 Gran Jod enthält. *(Jahrb. für prakt. Pharm.* 1839. *p.* 208.*)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Im Verlage von Friedr. Schulthess in Zürich ist so eben erschienen und in allen soliden Buchhandlungen zu haben:

Chemie
der
organischen Verbindungen.
Von
Carl Löwig.

IIr Bd. IIte Abthlg. gr. 8°. Preis des Ganzen 7 Thlr. 12 gGr. oder 12 Fl.

Mit dieser Abtheilung, welche den allgemeinen Theil enthält, ist das Werk beendigt.

Wenn der Herr Verfasser, dessen chemische Forschungen allgemeine Anerkennung gefunden, bemüht war, im speciellen Theile eine vollständige Uebersicht über das Thatsächliche der Wissenschaft zu geben, so war es nicht minder sein Bestreben, im allgemeinen Theile ein zusammenhängendes Bild von der Wissenschaft selbst mitzutheilen. Dieser letzte Theil, welcher

die Krone des ganzen Werkes bildet, umfasst alle Lebensfragen der organischen Chemie, und für jeden, welcher den Standpunkt, den bereits dieselbe eingenommen, so wie die Richtung, die sie bei ihrer Fortentwickelung zu nehmen hat, kennen lernen will, ist die vorliegende allgemeine organische Chemie, die hier zum ersten Male durchgreifend bearbeitet wurde, unentbehrlich. — Um dem Werke, welches eine grosse Lücke in der chemischen Literatur ausfüllt, die gehörige äussere Ausstattung zu geben, hat der Verleger keine Kosten gespart.

Hoffmann & Eberhardt

in

Berlin

Jägerstrasse No. 42, *Ecke der Oberwallstrasse*

empfehlen hierdurch ihr vollständig assortirtes Magazin:

pharmaceutischer, chemischer und physikalischer Geräthschaften und Apparate; meteorologischer, mineralogischer, geognostischer, mathematischer, optischer u. medicinisch-chirurgischer Instrumente.

Sie übernehmen die vollständige Einrichtung und Erneuerung von Apotheken, von Laboratorien und physikalischen Cabinetten für Gymnasien, Real- und Gewerbeschulen und ähnlicher Institute. Ein genaues, 84 Seiten haltendes, Preisverzeichniss über sämmtliche Verkaufsartikel, die sie nur in der grössten Vollkommenheit anfertigen lassen, ist von ihnen unentgeldlich in Empfang zu nehmen. Sie werden darauf bedacht sein, jeden Auftrag, durch die sorgfältigste Ausführung und stets im Interesse der resp. Herren Besteller zu realisiren.

Das pharmaceutische Institut in Bonn

empfiehlt der Unterzeichnete bei bevorstehendem Beginne des neuen Semesters zur Theilnahme.

Bonn, im Februar 1840.

Dr. Clamor Marquart.

Anstellungsgesuch.

Ein im Preussischen Staats-Examen wohlbestandener cautionsfähiger Pharmaceut, ausgestattet mit den besten Zeugnissen über seine moralische Führung und gute Geschäftskunde, seit einigen Jahren Administrator einer guten Apotheke, wünscht, Familienverhältnisse wegen, seine derzeitige Stellung mit einer ähnlichen zu vertauschen. Darauf Reflectirende belieben seine Adresse beim Herrn Leopold Voss in Leipzig zu erfragen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

14. März 1840. **№. 11.**

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Weidmann und Schweizer über Holzgeist und Xylit. (Beschluss.) — Chemische Untersuchung der *Radix Mei*, von Reinsch. — Ueber die Darstellungsmethoden der Benzoësäure, von Euler und Herberger. — Beiträge zu Kenntniss äther. Oele, von Soubeiran und Capitaine. — Ueber die Verbindungen der Nickelsalze mit Ammoniak, von Fritzsche. Kl. Mitth. Reinigung des Schwefelnatriums von Arsen. — Gehalt der rohen calcinirten Potasche an anderthalb kohlens. Kali.

Weidmann und Schweizer über Holzgeist und Xylit.

(Beschluss.)

Lässt man mehr Kalihydrat auf Xylit einwirken, als zur Bildung des xylitsauren Kalis nöthig ist, so entstehen mehrere neue Produkte. Je nach der Menge und der Zeit aber, in der das Kali auf das Xylit einwirkt, wird eins dieser Produkte in grösserer Menge gebildet, während die andern zum Theil oder ganz zurücktreten.

Man brachte eine grössere Menge von Kalihydrat mit Xylit zusammen, und liess das Gemenge, vor Zutritt der Luft geschützt, mehrere Tage lang stehen. Die Masse bräunte sich stark, das im Anfang abgeschiedene Salz wurde schmierig und löste sich nach und nach fast ganz auf. Als man das Gemenge mit Wasser vermischte, schied sich auf der Oberfläche der braun gefärbten Flüssigkeit eine bedeutende Quantität eines dunkelbraunen Oeles aus. Dasselbe wurde abgenommen, mehrmals mit Wasser geschüttelt und dann mit Wasser destillirt. Hierbei ging mit dem Wasser ein ätherisch riechendes, etwas gelb gefärbtes Oel über, während in der Retorte ein braunes Harz zurückblieb. Dieses wurde so lange wiederholt mit Wasser destillirt, bis mit diesem kein Oel mehr überging. Man löste es hierauf in Weingeist, dunstete die Lösung auf dem Wasserbade ein und behandelte den geschmolzenen Rückstand noch längere Zeit auf demselben. Dieser stellte nun, nach dem Erkalten, ein rothbraunes zähes Harz (Xylitharz) dar, dessen Analyse folgendes Resultat gab:

C	78,85
H	9,53
O	11,62
	100,00

Das mit Wasser von dem Harze abdestillirte Oel wurde von demselben abgenommen und für sich, mit dem Thermometer darin, destillirt. Dabei stieg der Siedpunkt von 120° fortwährend bis über 200°. Das Uebergehende wurde in vier Portionen aufgesammelt, deren Analysen folgende Resultate gaben:

	I.	II.	III.	IV. 1.	IV. 2.
C	70,04	72,31	73,48	77,45	78,18
H	10,48	10,77	10,30	10,28	10,34
O	19,48	16,92	16,22	12,27	11,48
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Alle drei ersten Portionen wurden wieder zusammen fractionirt destillirt, wobei das Uebergehende in verschiedenen Portionen aufgesammelt wurde, von denen man die zwei ersten analysirte.

	I.	II.
C	68,67	71,60
H	11,08	11,20
O	20.25	17,20
	100,00	100,00

Man liess nun eine grosse Menge von Kalihydrat auf Xylit längere Zeit einwirken. Beim Verdünnen der Masse mit Wasser schied sich wieder das dunkelbraune Oel aus; allein in verhältnissmässig geringerer Menge als im vorigen Falle. Man trennte dasselbe von dem darin aufgelösten Xylitharze auf die angegebene Weise, und unterwarf es hierauf einer fractionirten Destillation. Es fing erst etwas über 200° an zu kochen und destillirte ganz farblos über.

Es bestand nun aus:

	I.	II.
C	79,43	80,47
H	10,30	10,42
O	10,27	9,11
	100,00	100,00

Die Verf. nennen diese eigenthümliche Substanz Xylitöl.

Sie behandelten ferner Xylit mit einer verhältnissmässig geringeren Menge von Kalihydrat, als im ersten Falle angewandt wurde, auf die bekannte Weise. Hierbei wurde eine sehr bedeutende Quantität von Oel gebildet. Sie destillirten dasselbe nach der Trennung vom Harze wieder für sich, nahmen hierbei aber nur auf dasjenige Rücksicht, welches bis zu 120°

überging, und sammelten es in zwei Portionen auf; der Siedpunkt begann schon etwas unter 100°. Das Destillat war ganz farblos und lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

	I. 1.	I. 2.	II.
C	66,61	66,02	67,47
H	11,15	10,59	10,87
O	22,24	23,39	21,66
	100,00	100,00	100,00

Die Verf. nennen diese Substanz, wegen ihrer ätherischen Eigenschaften, Xylitnaphtha.

Endlich liess man noch verhältnissmässig weniger Kalihydrat auf Xylit einwirken, als bei der Darstellung der Xylitnaphtha, und erhielt dabei ein Oel, das, nach bekannter Reinigung, schon vor 80° zu sieden begann. Man sammelte zwei Portionen, von denen die erste um 80°, die zweite gegen 100° überging. Die erste Portion kam in ihren Eigenschaften mit dem später zu beschreibenden Mesit der Verf. überein.

Dieser Mesit — welcher also vom essigs. Holzäther verschieden und vielleicht der ächte Mesit Reichenbachs ist, besteht aus:

	I.	II.	III.
C	62,58	62,42	65,24
H	10,86	10,79	11,20
O	26,56	26,79	23,56
	100,00	100,00	100,00

Die letzte Portion war hiernach ein Gemenge von Mesit mit Xylitnaphtha.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Xylit, xylitsaures Kali, Holzgeist, Mesit, Xylitnaphtha, Xylitöl und Xylitharz entstehen können. Je nach der angewandten Menge von Kalihydrat und der Zeit der Einwirkung tritt der eine oder der andere dieser Körper hervor, und man kann in dieser Hinsicht vier Stadien unterscheiden. Im ersten Stadium entsteht xylitsaures Kali und Holzgeist; im zweiten erscheint Mesit; im dritten tritt an die Stelle desselben die Xylitnaphtha, und im vierten herrscht die Bildung des Xylitöls und des Xylitharzes vor.

Baryt und Kalk, sowohl im wasserfreien wie im Hydratzustande, verändern den wasserfreien Xylit selbst nach längerer Zeit nicht.

Trocknes Ammoniakgas wird von wasserfreiem Xylit in bedeutender Menge absorbirt; allein dieser erleidet dadurch keine Veränderung.

Verhalten des Kaliums zu Xylit. Beim Zusammenbringen von Kalium mit wasserfreiem Xylit findet eine sehr lebhafte Einwirkung statt, bei der, wenn das Gefäss nicht sorgfältig abgekühlt wird, leicht Entzündung der Masse eintreten kann. Es scheidet sich sogleich, wie bei der Einwir-

kung des Kalihydrats auf Xylit, ein Salz aus; allein dieses wird bald gelb und dann braun. Hierbei findet nicht die geringste Entwicklung eines Gases statt. Man brachte nach und nach so viel Kalium mit Xylit in Berührung, bis ein neuer Zusatz beinahe keine Wirkung mehr ausübte. Hierauf vermischte man die dicke, schwarzbraune Masse mit Wasser, wobei sich auf der Oberfläche der rothbraunen Lösung eine bedeutende Menge eines schwarzbraunen Oeles abschied. Dasselbe wurde mehrmals mit Wasser geschüttelt und dann mit Wasser einer Destillation unterworfen. Es blieb in der Retorte ein Harz zurück, das in allen seinen Eigenschaften mit dem Xylitharze übereinkam. Das überdestillirte, etwas gelblich gefärbte, Oel wurde für sich destillirt, der Siedpunkt begann schon bei 80° und stieg dann fortwährend bis über 200°. Das Destillat wurde in verschiedenen Portionen aufgefangen. Die erste Portion ging zwischen 80° und 92° über; ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung zufolge war sie Mesit. Die zweite Portion destillirte zwischen 92° und 130°, und kam in ihren Eigenschaften sowohl als in ihrer Zusammensetzung mit der Xylitnaphtha überein. Die dritte Portion erschien zwischen 139° und 200°, und wurde nicht analysirt. Die letzte Portion destillirte etwas über 200° und bestand aus Xylitöl.

Die von dem rohen Oele getrennte, braungefärbte, wässrige Flüssigkeit wurde in einem Destillationsapparate auf dem Wasserbade erhitzt, wobei etwas Xylit überging. Den übrigen Theil des Rückstandes theilte man in zwei Theile. Der eine Theil wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Es ging ein stark saures Wasser über, das den Geruch der Essigsäure hatte, und auf dessen Oberfläche einige gelbliche Oeltropfen schwammen, welche sich aber beim Umschütteln sogleich in der Flüssigkeit lösten. Diese wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die klare Lösung zur Trockniss eingedampft. Hierbei blieb eine bedeutende Quantität eines Salzes zurück, das noch durch eine gelbliche Substanz verunreinigt war, welche ihm einen unangenehmen Geruch mittheilte, und verursachte, dass es schwierig krystallisirte; durch wiederholte Behandlung des Salzes mit Weingeist konnte dieser färbende Stoff entfernt werden. Aus der wässrigen Lösung krystallisirte nun das Salz viel leichter als vorher und war nicht mehr gefärbt. Es war essigs. Baryt.

Den andern Theil der alkalischen Flüssigkeit übersättigte man mit Essigsäure, wobei sich unter Entfärbung derselben eine höchst unbedeutende Menge eines gelblichweissen Körpers ausschied. Dieser schmolz auf dem Wasserbade zu einem schwarzen Harze zusammen, das sich in Weingeist und Aether mit brauner Farbe löste. Die weingeistige Lösung röthete schwach Lackmus und hinterliess nach dem Verdunsten eine harte spröde Masse, welche sich wieder leicht in Kali löste. Die von dem Harze getrennte Flüs-

sigkeit versetzte man mit essigsaurem Bleioxyd; es schied sich dabei nichts aus, erst als Ammoniak zugesetzt wurde, entstand ein gelblichweisser flockiger Niederschlag. Dieser wurde auf ein Filter gebracht, gut ausgesüsst und hierauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdunsten eine unbedeutende Quantität einer gelben festen Substanz, deren wässrige Lösung stark sauer reagirte, einen bitteren Geschmack besass, mit Bleisalzen einen gelblichweissen, mit Quecksilberoxydulsalzen einen weissen Niederschlag, und mit den übrigen Metallsalzen keine Reaction hervorbrachte. *(Pogg. Ann. XLIX. p. 135—182.)*

Chemische Untersuchung der *Radix Mei* (von *Aethusa Meum*), von Reinsch.

Die Wurzel dieser sehr in Vergessenheit gerathenen Doldenpflanze ist einige Zoll bis einen Fuss lang und $\frac{1}{4}$ bis 1 Zoll dick, aussen gelblich bis dunkelbraun, mit einem Schopfe spröder grauer Fasern am Stengelansatze. An den ältern kommen zuweilen zwischen Rinde und Mark gelbliche Harzkrystalle vor (? Herberger beobachtete nur auf der Oberfläche hellröthlichgelbe Kügelchen eines mildschmeckenden, in W. nicht, aber in Weingeist und Aether löslichen unkrystallisirbaren Harzes). Der Geruch der Wurzel ist aromatisch, der Geschmack aromatisch-süsslich, hintennach kratzend.

Das Decoct der Wurzel scheidet an der Oberfläche gelbe, brennend schmeckende Oeltröpfchen ab, es ist gelblichroth, vom Geschmack der Wurzel und lässt beim Stehen gelbe Flocken fallen. Es reagirt sauer, wird von Leimlösung und Eisenvitriol nicht verändert, von Eisenchlorid dunkelgrau, von Gallustinctur und Bleizuckerlösung gelb, von Jodtinctur reichlich schwarzblau gefällt. Aether zieht aus der Wurzel nur ein gelbes, zähes, brennend schmeckendes, durchaus unkrystallisirbares Oel aus. — Durch Trocknen bei 40° R. verliert die Wurzel 12,2 p. c. Wasser. — Destillation mit W. liefert ein milchiges Destillat, welches schon von selbst etwas Oel absetzt, noch mehr aber bei Vermischung mit Kochsalz und Behandlung mit Aether liefert.

Man übergoss die Wurzel mit kaltem Wasser, erwärmte bis 30°, presste aus, kochte dann noch 2 mal mit Wasser aus, vereinigte alle Auszüge, erhitzte zum Kochen, dampfte auf 3 Unzen ein und liess ruhig stehen. Nach Abscheidung des abgesetzten coagulirten Eiweiss verdampfte man zur Trockne. Das Extract gab an Aether eine klebrige, in kaltem Alkohol unlösliche, Papier befleckende Substanz, an kalten absoluten Weingeist Wachs und etwas Harz und Zucker mit Extractivstoff, dann an kochendem Weingeist von 60 p. c.

etwas durch Alkohol fällbares Gummi und eine durch Schwefels. fällbare, süsslich-zusammenziehend schmeckende Substanz ab. Der Rückstand bestand aus Pflanzenschleim und Stärke.

Die mit W. erschöpfte und wieder getrocknete Wurzel digerirte man mit Weingeist von 75 p. c. Vom Auszuge wurde $\frac{2}{3}$ abdestillirt, und der Rückstand, als sich in der Ruhe nichts Krystallinisches abschied, vollends eingedampft. Das Extract bestand aus einem in Aether löslichen und einem darin unlöslichen Theile. Jener gab ein dickes, gelbes, geruchloses, brennend schmeckendes, brennbares, nicht ohne Zersetzung flüchtiges Oel aus (welches der Verf. Mein nennt, und von dem er glaubt, dass es sich in die bei alten Wurzeln von ihm beobachteten Krystalle verändere). Der in Aether unlösliche Theil bestand aus einer süsslichen, mit Hinterlassung von etwas Harz in W. löslichen, bei starker Erhitzung nach verbranntem Zucker riechenden Substanz. — Der Wurzelrückstand bestand aus Pflanzenfaser, Pektin, Stärke und einer braunen Substanz.

Auf 100 berechnet sind die quantitativen Resultate folgende: 12,8 Wasser, 0,4 äth. Oel, 0,9 Eiweiss, 0,2 fettes Oel und Wachs, 0,4 Wachs und Harz, 8,9 süsser in Weingeist löslicher Stoff, 22,1 gummiges Extract mit süsser Substanz und Kalksalzen, 2,4 Gummi und Stärke, 2,3 Schleim, 1,8 Mein, 6,8 harziges Extract mit Zucker, 28,0 Stärke und Pektin, 21,0 Pflanzenfaser. *(Jahrb. f. prakt. Pharm.* 1839. *S.* 294—304.*)*

Ueber die Darstellungsmethoden der Benzoësäure, von Euler und Herberger.

Aus den von den Verf. mit ein und derselben Sorte vorzüglich guten Benzoëharzes angestellten Versuchen geht hervor: dass die Ausziehung mit kohlens. Alkalien und Kalkhydrat die grösste Ausbeute an Benzoës. liefert, die Sublimation (am besten nach Mohr auszuführen) die geringste, die Destillation (etwas unbequem) eine recht gute. Die mittels Kalkhydrat gewonnene Säure ist am leichtesten zu reinigen und dazu ein von Winckler angegebenes Verfahren am besten. Die auf trocknem Wege erhaltene Säure kommt freilich wegen des Oelgehalts den alten *flor. Benz.*, welche doch eigentlich den medicinischen Ruf der Benzoës. gegründet haben, am nächsten. Vom Detail der Versuche theilen wir Folgendes mit:

A. Darstellungsmethode auf trocknem Wege: *a*) Destillation. Fein gepülvertes Benzoëharz wurde in einer Retorte mit angefügter Vorlage vorsichtig bis zu endlichem Schmelzen der Harzmasse im Sandbade erhitzt. Mit dem Beginne des Schmelzprocesses erheben sich weisse, im

Retortenhalse und in der Wölbung der gehörig abgekühlten Vorlage sich in Nadelform verdichtende, Dämpfe neben einer bräunlichen, sauren, aromatischen Flüssigkeit und (davon gesondertem) Brenzöle. Wird hier die Destillation unterbrochen, so beträgt die Ausbeute an Säure, mit Einschluss der aus dem Theerwasser durch Krystallisiren gereinigten, und unter Anwendung einer guten mandelreichen Benzoë, 5—6 p. c. Wird nun das Feuer mehr und mehr verstärkt, so verschwinden die Nadeln in dem Retortenhalse und in der Wölbung der Vorlage, und statt deren lagert am mittleren Theile der letzteren eine braungelbe, im Ganzen wachsähnliche, sehr brenzölreiche Masse sich an. Unterhält man das Feuer so lange, bis jegliche Entwickelung von Dämpfen vorüber ist, löst man hierauf den Inhalt der Retorte in kochendem Wasser u. s. w., so erhält man 13—14 p. c. einer ziemlich reinen Säure. Der Rückstand in der Retorte gestattet keine weitere Benützung mehr.

b) Die Sublimation anlangend, wurde das Mohr'sche Verfahren als das zweckmässigste erprobt. Die Anwendung eines unmittelbar gelindem und gehörig regulirtem Kohlenfeuer ausgesetzten irdenen Sublimationstopfes statt eines eisernen Rösttiegels liess keinerlei erheblichen Nachtheil gewahren. Der Topf darf, er sei nun aus Eisen, oder aus Tiegelmasse, gefertigt, keinen zu engen Boden haben; hessische Tiegel sind nicht mit Vortheil zu gebrauchen. Bedient man sich eines einfachen Papierdeckels als Sublimationshut, so ist etwas geneigte Stellung des Topfes zu empfehlen, wodurch das Zurückfallen des Sublimats einigermassen verhindert wird. In diesem Falle thut man auch gut, den Hut zu wechseln, weil die späterhin, bei etwas verstärktem Feuer, aufsteigende Säure brenzölreich ist, während die erste Portion fast rein sich zu verflüchtigen pflegt. Zu diesem Behufe durchschneidet man die Tute sorgfältig über der Stelle, wo sie an den Tiegel angekittet ist, und schiebt steifes Papier unter, damit die bei Abnahme des Hutes etwa herabfallende Säure nicht in den Topf zurückkehre. Diese Cautelen werden durch das Mohr'sche Verfahren erübrigt; auch leuchtet es ein, dass der äussere zweite Hut dem Verluste einigermassen vorzubeugen vermag. Letzterer ist jedoch auch hier keineswegs ganz zu umgehen. A. Seyfried in Cusel erhielt aus, allerdings geringerer, Sorte Benzoë nach dem Mohr-schen Verfahren nur 2 p. c. Ausbeute. Die Benzoë der Verf. lieferte nach dem erstern Verfahren an reiner und unreiner Säure 6 p. c., nach dem Mohr'schen 6,5 p. c.

Die Rückstände können nicht weiter benützt werden.

Mengen des Harzes mit Sand beschleunigt die Operation etwas. Das Einstreuen des Harzes in einen erhitzten Topf nach Angabe der Londoner Pharmakopoe erschien unpraktisch.

B. Darstellungsmethode auf nassem Wege: *a*) Ausziehung mit blossem Wasser. Dieses Verfahren gewährt schöne, aber wenig, Säure. Man kochte gepülvertes Harz zwei Stunden lang unter beständigem Umrühren mit seinem sechszehnfachen Gewichte destillirten Wassers. Das Harz schmolz allmälig zu einem Klumpen zusammen, ward deshalb neuerdings gepülvert, und aufs Neue dreimal mit zu dem achtfachen Gewichte Wassers ausgekocht. — Die Ausbeute an krystallisirter Säure betrug im Mittel 6 p. c. Der Rückstand gestattet aber jegliche weitere Benützung zu Räucherpulver, Siegellack u. s. w. Durch trockene Destillation oder Sublimation liefert derselbe neuerdings gegen 6 p. c. Säure, auch durch Auskochen mit kohlensauren Alkalien lässt sich Säure daraus abscheiden.

b) Das Verfahren der alten sächsischen, braunschweigischen und belgischen Pharmakopoe ist wohl allgemein als gänzlich unpraktisch anzuerkennen.

c) Ausziehung mit kohlens. Alkalien oder Kalkhydrat. Mohr ist zu dem Scheele'schen Verfahren der Extraction mittels gebrannten Kalks, oder eigentlich Kalkhydrats, zurückgekehrt. Die Verf. stimmen ihm hierin vollkommen bei. Mohr schreibt vor, man möge sich aus einer Unze gebrannten Kalks und vier Unzen warmen Wassers Kalkmilch bereiten, mit diesen und weiteren dreissig Unzen Wassers vier Unzen feingepülverten Benzoëharzes eine halbe Stunde hindurch kochen lassen, die Flüssigkeit durch Leinwand abseihen, den Rückstand neuerdings mit zwanzig und hierauf wiederholt mit zehn Unzen Wassers auskochen, die gemischten klaren Flüssigkeiten auf den vierten Theil ihres Volumens reduciren, die Benzoësäure durch bis zum beginnenden Ueberschusse hinzugefügte Chlorwasserstoffsäure ausfällen, die nach dem Erkalten gesammelten Krystalle abwaschen, und durch Umkrystallisiren unter Anwendung einer möglichst geringen Menge kochenden Wassers reinigen.

Dieser Vorschrift ist nur hinzuzufügen, dass einmaliges Ausziehen mit Kalkhydrat keineswegs erschöpfend schien.

Nach einer Mittheilung von Winckler ist es zum vollständigen Gelingen der Arbeit nöthig, dass man mit nicht zu geringen Mengen Benzoëharzes arbeite, grosse Mengen Wassers anwende, und das Auskochen des Harzes unter Zusatz neuer Mengen von Kalihydrat wiederhole. Bei der angegebenen Bereitungsart ist der Gehalt an Harz sehr bedeutend; das einfachste Verfahren, dasselbe zu trennen, besteht darin, dass man die Säure sublimirt, es ist aber mit ziemlichem Verluste verbunden. Eine für den pharmaceutischen Bedarf hinlänglich reine Säure erhält man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure, welche das Harz zurückhält; das Entfernen der letzteren zieht aber auch wieder Verlust nach

sich. Am zweckmässigsten scheint es, die rohe Säure einmal unter Zusatz von $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure und Wasser, alsdann nochmals aus 80 procentigem Weingeist, zu krystallisiren.

Man beginne sonach die Extraction des Harzes ganz nach dem in der *Pharm. univ.* vorgeschriebenen Verhältnisse, trage jedoch Sorge, dieselbe noch etwa zweimal mit je der Hälfte des vorgeschriebenen Kalkhydrats, jedoch ohne Verminderung der Wassermenge, zu wiederholen. Die Verf. erhielten auf diesem Wege 16 — 18 p. c. fast völlig reiner Säure, ohne wiederholte Behandlung mit Kalk dagegen nur 12 — 14 p. c.

Die Digestion des gepülverten Benzoëharzes mit einfach kohlensaurem Kali wurde deshalb von der Mehrzahl der Pharmakopoeen verlassen, weil sich bei der nachherigen Präcipitation der Benzoësäure mittels Schwefelsäure schwefelsaures Kali bildete. Inzwischen lässt sich die Schwefelsäure durch Chlorwasserstoffsäure ersetzen. In Frankreich, wo die Soda, gleichwie die Chlorwasserstoffsäure, höchst billig zu kaufen sind, während dort das kohlensaure Kali in relativ hohem Preise steht, mag die Anwendung der ersteren von pecuniärem Nutzen sein; bei uns dürfte die Potasche sich mindestens eben so gut zu diesem Behufe eignen. Um nach einem dieser Verfahren möglichst alle Benzoësäure zu gewinnen, ist mehr als einmaliges Ausziehen durch kohlensaures Alkali erforderlich; inzwischen reicht die z. B. in der preuss. Pharmakopoe vorgeschriebene Menge von einfach kohlensaurem Natron (9 Unzen desselben auf 24 Unzen Benzoëharzes) zur Extraction von so viel Säure hin, dass es der Mühe des wiederholten Ausziehens kaum verlohnt. Das Harz soll ferner fein gepülvert sein; Kochhitze muss, des lästigen Zusammenbackens des Harzes wegen, vermieden werden. Das Verfahren der Ausziehung des Harzes mit Kalkhydrat hat vorzüglich den Vorzug vor dem eben angedeuteten, dass es bei mindestens gleich grosser Ausbeute eine weit leichter zu reinigende rohe Säure gewährt. Beim Ausziehen mit Kali- sowohl, als Natron-Carbonat lieferte das Benzoëharz nach wiederholter Erschöpfung im Mittel 14 — 16 p. c. an Säure.

Die Rückstände der Extraction mit Kalk können durch Chlorwasserstoffsäure grösstentheils zu weitern Zwecken benützbar hergestellt werden; unmittelbare Anwendung gestatten in dieser Beziehung allerdings die durch kohlensaure Alkalien erschöpften Harzrückstände. Im Ganzen muss man die Anwendung von zu vielem Alkali nicht nur aus ökonomischen Rücksichten, sondern auch, um sich die nachherige Reinigung der Säure nicht unnützer Weise zu erschweren, vermeiden. *(Jahrb. für prakt. Pharm.* 1839. *p.* 305 — 318.*)*

Beiträge zu Kenntniss der ätherischen Oele aus der Reihe $C_5 H_8$, von Soubeiran und Capitaine.

Camphene nennen die Verf. alle öligen Kohlenwasserstoffe, in denen C : H = 5 : 8 ist und welche die Fähigkeit haben, mit Salzsäure sogenannte künstliche Kampherarten zu bilden. Im Einzelnen schlagen sie die Endung en für die vor, deren Chlorwasserstoffverbindung fest ist, und ilen für die, welche eine flüssige Verbindung liefern. Nachgewiesen ist bereits, dass zu dieser Reihe das Terpentinöl, Citronenöl und Copaivaöl gehören, wahrscheinlich ist es von den Oelen der andern Hesperideen, dem Wachholderöl und Pfefferöl. Ettling hat auch im Nelkenöl und Baldrianöl analoge Oele nachgewiesen. — Die nachfolgenden Versuche der Verf. sind namentlich bemerkenswerth durch die ausgedehnte Anwendung des Verhaltens der Flüssigkeit zum polarisirten Lichtstrahl als Nachweisungsmittel molecularer Veränderungen.

1) Terpentinöl. Bekanntlich haben Blanchet und Sell, den Beobachtungen von Dumas entgegen, angegeben, dass das Terpentinöl mit Salzs. auch eine flüssige Verbindung gebe und dass das aus der festen Verbindung abgeschiedene Oel nicht mehr ganz mit dem ursprünglichen Terpentinöl übereinkomme. Die Verf. haben ebenfalls stets beobachtet, dass das Terpentinöl durch Salzsäure nicht gänzlich in festen Kampher umgewandelt werde, sondern dass allemal auch eine flüssige Verbindung entstehe. Diese letzte war nun näher zu untersuchen, als bisher geschehen.

Man behandelte rectificirtes und entwässertes Terpentinöl wie gewöhnlich mit Salzsäure, sonderte den festen Kampher ab, erhitzte den sehr sauren flüssigen Theil einige Zeit im Wasserbade, brachte ihn dann ins Kühle, wo sich noch etwas fester Kampher abschied, sättigte dann die davon getrennte Flüss. mit etwas Kreidepulver und liess sie einige Zeit erst bei — 4°, dann bei — 10° stehen. Dabei schieden sich neue Mengen festen Kamphers ab und auch die dickliche, bei 15 — 18° wieder ganz flüssig werdende Flüss. enthielt gewiss noch Antheile davon. Die so weit gereinigte flüssige Verbindung wurde noch in ihrem doppelten *Vol.* Alkohol gelöst, mit Thierkohle behandelt, durch W. gefällt und über Chlorcalcium getrocknet. Sie bestand dann aus:

C	69,50	71,24
H	9,69	9,36
Cl	20,81	19,40
	100,00	100,00

was mit der Zusammensetzung des festen künstlichen Kamphers übereinkommt. — Es galt nun die Unterschiede der hier vorkommenden isomeren Stoffe nachzuweisen.

Zu diesem Ende wurde zunächst das Dadyl von Blanchet und Sell (Camphen Dumas), welches die Verf. Tereben nennen, dadurch dargestellt, dass man die Dämpfe künstlichen festen Kamphers mehrmals durch eine auf 195—200° in einem Ofen erhitzte, mit Aetzkalkstücken angefüllte Röhre leitete, bis alle Salzs. abgeschieden war, und das Produkt über Chlorcalcium trocknete. Dasselbe kam im spec. Gew., Kochpunkt (155° C) und spec. Gew. des Dampfes vollkommen mit dem Terpentinöl überein, hatte aber einen etwas andern Geruch — welchen Terpentinöl für sich bei 200° über Aetzkalk geleitet nicht annahm. Mit Salzs. giebt das Tereben wie Terpentinöl festen Kampher, flüssigen Kampher und eine braune Substanz. Dennoch aber sind beide nicht identisch. Das Terpentinöl dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links, eben so der damit erzeugte künstliche Kampher; reines Tereben wirkt gar nicht auf den polarisirten Lichtstrahl und eben so wenig der damit erzeugte künstliche Kampher. Die Bildung des Terebens geschieht also im Moment der Abscheidung aus dem künstlichen Kampher; in diesem muss noch das unveränderte Camphen angenommen werden.

Der flüssige künstliche Kampher verhält sich gegen polarisirtes Licht wie der feste, zwar um die Hälfte schwächer, aber doch zu stark, als dass man es blos dem nicht völlig abscheidbaren Rückhalte an festem Kampher zuschreiben könnte. Zersetzt man ihn durch Aetzkalk, so erhält man ein Oel (Peucyl Bl. u. S., Terebilen der Verfasser), welches im Geruch, spec. Gew., Kochpunkt u. s. w. ganz mit dem isomeren Tereben übereinkommt, welches aber mit Salzsäure durchaus keine feste Verbindung giebt; die erzeugte flüssige Verbindung wirkt nicht auf den polarisirten Lichtstrahl. In dem flüssigen Kampher selbst ist also eine andere Verbindung anzunehmen, welche sich durch eine schwache Drehung des polarisirten Strahles nach links auszeichnet; indessen ist dieses Peucylen, wie es die Verf. nennen, gewiss nicht schon im Terpentinöl enthalten.

Wir haben also hier vier chemisch nicht zu unterscheidende Körper, in welchen aber eine verschiedene Anordnung der Molecüle statt findet. Das Terpentinöl = Camphen, besteht nicht aus zwei Oelen; es dreht die Polarisationsebene stark nach links; mit Chlorwasserstoff verbindet es sich theils unverändert, theils in etwas verändertem Zustande als Peucylen, welches nur halb so stark auf das polarisirte Licht einwirkt. Durch Zersetzung mit Aetzkalk werden aus beiden Verbindungen die Oele nicht unverändert abgeschieden, sondern als Tereben und Terebilen, welche sowohl für sich, als wieder mit Salzs. verbunden gar nicht mehr auf den polarisirten Lichtstrahl einwirken, aber von denen das letztere keine feste Verbindung mit Salzs. zu liefern im Stande ist.

2) Citronenöl. Käufliches Citronenöl wurde durch Destillation mit Wasser, wobei man nur die zuerst übergehende Hälfte auffing, rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet. Sein spec. Gew. war jetzt = 0,848. Dieses Oel wurde nun in einer Retorte im Oelbade auf 160° C erhitzt; hier fing das Sieden an; die Temp. stieg bald auf 165° und blieb so lange stehen, bis sie sich zuletzt auf 175° erhob; nun brach man ab. Das rückständige Oel schien sich nicht verändert zu haben. Das spec. Gew. des ersten Destillats war 0,844, das des letzten = 0,853. Alle diese Oele lenken die Polarisationsebene fast doppelt so stark nach rechts ab, als das Terpentinöl nach links. Einmal erhielt jedoch der Verf. bei Rectif. von 3 Kil. Citronenöl mit Wasser zuletzt eine Portion Oel, welche ein spec. Gew. = 0,877 und ein äusserst schwaches Ablenkungsvermögen besass. — Das spec. Gew. des Dampfes eines Oeles von 0,844 wurde = 4,8 — 4,87 gefunden, d. h. eben so wie beim Terpentinöl.

Das Citronenöl giebt mit Salzsäure ebenfalls eine feste und eine flüssige Verbindung. Der feste Citronenölkampher ist von Dumas analysirt. Er zersetzt sich in der Wärme so leicht, dass man das spec. Gew. seines Dampfes nicht bestimmen kann. Um die Wirkung dieses festen Kamphers auf das polarisirte Licht zu erfahren, musste man eine Auflösung desselben in Citronenöl anwenden. Diese Lösung übte aber nur gerade die Wirkung aus, welche das Lösungsmittel gegeben haben würde, daher also der feste Citronenkampher — ganz gegen die Analogie des Terpentinölkamphers — in dieser Beziehung indifferent erscheint. — Man zersetzte diesen festen Citronenölkampher erst durch Destillation für sich und dann durch Leitung der Dämpfe über Aetzkalk. Das Produkt (Citren) hatte ein spec. Gew. = 0,847, kochte bei 165°, das spec. Gew. des Dampfes fand man = 4,73. Auf den polarisirten Lichtstrahl wirkte es aber gar nicht, hatte auch einen etwas weniger angenehmen Geruch, als das Citronenöl. Mit Salzs. giebt es wieder festen und flüssigen Kampher.

Der flüssige Citronenölkampher wurde durch Erkältung auf — 10°, Filtration durch Thierkohle und Kreide gereinigt. Die Analysen gaben immer nur 31 p. c. Chlor, statt 33,5. Indessen wurde auch durch Behandlung mit mehr Chlorgas keine gesättigtere Verbindung erhalten. Wahrscheinlich hatte das Reinigungsverfahren schon zersetzend gewirkt. Eine Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl zeigte dieser flüssige Kampher nicht. Durch Zersetzung mittels Kalk liefert er ein Oel, Citrilen (Citronyl Bl. u. S.), welches vom Citren ziemlich abweicht. Es hat ein spec. Gew. = 0,88, kocht bei 168° und das spec. Gew. des Dampfes ist = 5,08. Man muss freilich dabei bemerken, dass sich das Citrilen in der Wärme sehr leicht zersetzt und bräunt.

Da also das Citronenöl schon in seinen Verbindungen mit Salzs. die Einwirkung auf polarisirtes Licht verloren hat, so lässt sich wohl annehmen, dass es durch die Einwirkung der Säure unmittelbar in Citren und Citrilen zerfällt, welche sich mit der Säure verbinden.

3) Orangenöl *(essence d'orange)*. Vom Cedratöl und Limettenöl hat Dumas schon nachgewiesen, dass ihre Zusammensetzung mit der des Citronenöls übereinkommt. Sie haben aber ein viel geringeres Vermögen, die Polarisationsebene nach Rechts zu drehen. Das Orangenöl von Grasse, welches die Verf. untersuchten, wurde ebenfalls mit W. rectificirt, das erste und letzte Produkt besonders gesammelt und getrocknet. Das erste hatte ein spec. Gew. = 0,835, kochte bei 180°; das letzte hatte ein spec. Gew. = 0,837. Beide drehten die Polarisationsebene nach Rechts und zwar um die Hälfte stärker, als Citronenöl. Die Zusammensetzung war 88,44 C, 11,65 H, wie Citronenöl; auch das spec. Gew. des Dampfes fand man = 4,69. Mit Salzsäure giebt dieses Oel ebenfalls eine feste und eine flüssige Verbindung. Die erste ist dem Citronenölkampher sehr ähnlich, krystallisirt und riecht eben so, schmilzt bei 50° und zersetzt sich sehr leicht. Die Zusammensetzung ist dieselbe: 8,61 H, 57,95 C, 33,44 Cl. Die Auflösg. derselben in 2 Th. Orangenöl drehte die Polarisationsebene nicht stärker nach Rechts, als dies nach ihrem Gehalte an Orangenöl ohnedies geschehen musste. Der Orangeölkampher hat also in dieser Beziehung ebenfalls keine Wirkung.

4) Bergamottöl. Bei einer Rectification mit W. hatte das erste Produkt ein spec. Gew. = 0,85, kochte bei 195° und drehte die Polarisationsebene etwa halb so stark nach Rechts, als Citronenöl. Das letzte Produkt wog 0,877 und drehte merkwürdigerweise die Polarisationsebene schwach nach Links. Es hat noch nicht entschieden werden können, ob das Bergamottöl ursprünglich aus zwei Oelen besteht. Das spec. Gew. des Bergamottöldampfes fand man = 4,77 — 4,61. Das Bergamottöl giebt mit Salzs. nur eine flüssige Verbindung, welche auf den polarisirten Lichtstrahl nicht mehr einwirkt.

5) Copaivaöl. Ein aus gewöhnlichem Copaivaöl gewonnenes, rectificirtes und über Chlorcalcium getrocknetes Oel hatte ein spec. Gew. = 0,885, fing bei 245° an zu kochen, doch wurde das Kochen erst bei 260° vollständig. Bei längerem Kochen färbte sich das Oel und wurde dick. Das Oel drehte die Polarisationsebene etwa um $\frac{1}{4}$ schwächer nach Links, als Terpentinöl; noch etwas schwächer geschah dies durch ein aus Copaivabalsam von Para gewonnenes Oel von 0,898 spec. Gew. — Copaivaöl absorbirt Chlorwasserstoffgas, verdickt sich, und das Produkt trennt sich in der Kälte in einen krystallinischen Theil und ein dickes braunes Oel. Die

Krystalle, durch Auspressen und Auflösen in Alkohol gereinigt, stellen gerade vierseitige, kurze, durchsichtige, geruchlose Prismen dar, schmelzen bei 77°, zersetzen sich noch vor dem Kochen. Selbst beim blossen Abdampfen der alkoholischen Lösung scheidet sich ein dickes Oel ab. Dieser Copaivaölkampher bestand aus:

C	58,61	58,575	10	57,97
H	8,54	8,565	18	8,51
Cl	33,33		2	33,52
				100,00

wodurch Blanchet und Sells Formel für das Capaivyl (*Copahène* der Verf.) $= C_{10} H_{16}$ bestätigt wird. Eine alkoholische Lösung dieses Kamphers wirkt gar nicht auf den polarisirten Lichtstrahl.

Wegen der grossen Zersetzbarkeit des Copahens gelang es nicht, dasselbe aus dem künstlichen Copaivaölkampher zu isoliren.

Das von dem kryst. Copaivaölkampher getrennte dicke Oel riecht castoreumähnlich und enthält festen Kampher aufgelöst. Man kann eben so wenig diesen letztern ganz abscheiden, als das Oel entfärben. Bei Destillation im Oelbade wird Salzsäure frei und man erhält ein farbloses Destillat, offenbar ein Gemenge des festen und des flüssigen Copaiveölkamphers sammt den daraus abgeschiedenen Oelen. Dieses Gemenge wirkt nicht auf den polarisirten Lichtstrahl.

(Beschluss folgt.)

Ueber die Verbindungen der Nickelsalze mit Ammoniak, von Fritzsche.

Es ist bekannt, dass sich Nickelsalze mit blauer Farbe in Ammoniak lösen, man hat aber bis jetzt noch keine dieser Verbindungen näher untersucht. Der Verf. hat drei davon im krystallisirten Zustande dargestellt.

1) Chlornickel-Ammoniak. Versetzt man eine conc. Lösung von Chlornickel mit sehr conc. Aetzammoniak, bis der entstandene N. wieder fast ganz aufgelöst ist, filtrirt die warm gewordene Lösung und lässt sie langsam erkalten, so schiessen aus derselben schöne, 3 — 4 Linien dicke reguläre Octaëder an, welche sich in verschlossenen Gefässen gut aufbewahren lassen, an der Luft aber Ammoniak abgeben und Feuchtigkeit anziehen. Sie sind in W. mit blauer Farbe leichtlöslich. Bei 200° verlieren sie ihr Ammoniak fast vollständig, werden grün, dann schmutziggelb und behalten zwar ihre Form, zerfallen aber durch leichten Druck zu Pulver. Bei weiterer Erhitzg. dieses Pulvers entwickelt sich noch etwas Salmiak und der Rückstand ist wasserfreies Chlornickel, mit etwas basischem Chlornickel gemengt, welches beim Auflösen in W. oder Zerfliessen an der Luft zurückbleibt, aber so un-

bedeutend ist, dass man diesen Weg doch zu Darstellung des wasserfreien Chlornickels empfehlen kann. Chemisch gebundnes W. scheint die blaue Verbindung nicht zu enthalten.

2) Salpeters. Nickeloxyd-Ammoniak ist dem vorigen ganz ähnlich, wird auch eben so dargestellt. In der Hitze schmilzt es erst unter Abgabe von W. und Ammoniak zu einer grünen Flüss., welche sich dann weiter zersetzt, wie salpeters. Nickeloxyd.

3) Schwefels. Nickeloxyd-Ammoniak krystallisirt schwieriger. Selbst durch Auflösung von kryst. schwefels. Nickeloxyd in kochendem Aetzammoniak erhält man keine krystallisirende Lösung, sondern man muss sich noch des Alkohols zur Abscheidung bedienen. Man versetzt zu dem Ende die blaue Lösung mit Alkohol, bis eine gewisse Menge des Salzes ausgefällt ist, erwärmt dann bis zur Wiederauflösung und giesst auf die Oberfläche der Flüss. behutsam eine Schicht starken Alkohols. In der Ruhe scheiden sich dann schöne blaue, nicht octaëdrische Krystalle ab, welche in der Hitze erst W. und Ammoniak und dann schwefels. Ammoniak ausgeben.

Alle drei Verbindungen, deren Analysen noch nicht völlig beendigt sind, haben eine dem schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak analoge Zusammense'zung. Interessant ist die Isomorphie des wasserfreien Chlornickel-Ammoniaks mit der wasserhaltigen salpetersauren Verbindung. *(Bullet. de Pétersb. T. IV. p. 315 — 317.)*

Kleinere Mittheilungen.

Reinigung des Schwefelantimons von Arsen. Weigand findet die Liebig'sche Methode etwas umständlich; er schlägt daher, von der Annahme ausgehend, dass das Arsen als Schwefelarsen vorhanden sei, das Ammoniak zu Abscheidung des zuweilen bis 2 Gran per Unze betragenden Arsengehalts vor. Man hat weiter nichts zu thun, als das Schwefelantimon möglichst zart zu pulvern und mit seinem doppelten Gewichte von Aetzammoniakflüssigkeit 48 St. lang unter öfterem Umschütteln zu digeriren. Das Schwefelantimon verändert dabei seine Farbe nicht. Bei grössern Mengen würde sich wohl auch das Aetzammoniak wieder gewinnen lassen. — Als man das so behandelte Schwefelantimon durch Salpeters. oxydirte, die eingetrocknete Masse mit W. auslaugte, die sauren Flüssigkeiten mit kohlens. Kali sättigte, das ausgeschiedene Antimonoxyd abfiltrirte, die Flüss. wieder ansäuerte, mit Schwefelwasserstoff behandelte, das ausgeschiedene Schwefelantimon abfiltrirte und das Filtrat ruhig stehen liess, zeigten sich nur noch unwägbare Spuren eines Niederschlags von Schwefelarsen; vielleicht davon herrührend, dass ein Theil des Arsens nicht als Schwefelarsen im Schwefelantimon vorhanden war. *(Jahrb. f. prakt. Pharm. 1839. p. 289 — 294.)*

Der Gehalt der rohen calcinirten Potasche an anderthalb kohlens. Kali ist nach Zeller nicht unbedeutend. Er sah bei gelinder Kälte aus einer auf ein spec. Gew. von 1,51 — 1,52 concentrirten Potaschen-

lösung fast $\frac{1}{13}$ vom Gewichte der angewendeten Potasche an $1\frac{1}{2}$ kohlens. Kali auskrystallisiren. *(Jahrb. für prakt. Pharm.* 1839. *p.* 233.*)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Im Verlage der Unterzeichneten ist so eben erschienen:

Lehrbuch der Essigfabrikation,

enthaltend:

die Anleitung zur rationellen Bereitung aller Arten von Essig, sowohl nach der älteren langsamen Methode, als auch nach der neueren schnellen Methode; zur Darstellung der Kräuteressige; zur Prüfung des Essigs auf seinen Säuregehalt; zur Anlage von Essigfabriken u. s. w.

Für Essigfabrikanten, Weinhändler, Kaufleute, Landwirthe, Cameralisten und Techniker.

Von

Dr. Fr. Jul. Otto,

Professor der Chemie am Collegio Carolino und Medicinal-Assessor zu Braunschweig.

Mit einer Kupfertafel. gr. 8°. Velinpapier. geheftet 1 Thlr. 8 Ggr.

Braunschweig, Januar 1840.

Fr. Vieweg & Sohn.

Anzeige.

Pharmaceuten, welche ihrer Studien und Prüfungen wegen sich nach Berlin begeben wollen, finden in dem dortigen pharmaceutischen Institute jederzeit, insbesondere aber Ostern und Michaelis im Jahre freundliche Aufnahme, und werden ihnen die neuerdings modifizirten, überaus billigen Bedingungen auf portofreie Briefe gern mitgetheilt. Die jährlich steigende Anzahl der Mitglieder des Instituts, ist für dasselbe die beste Empfehlung.

Professor Dr. Lindes.

Die **Blutegel-Niederlage** von Müller & Schwerdtfeger zu Freystadt in Nieder-Schlesien empfiehlt gesunde und kräftige Mittelegel zu zeitgemässen Preisen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

21. März 1840. **№. 12.**

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Beiträge zu Kenntniss äther. Oele, von Soubeiran und Capitaine. (Beschluss.) — Ueber das Spiräaïn, den gelben Farbstoff der Blüthen von *Spiraea ulmaria*, von Löwig und Weidmann. — Substitution in der organ. Chemie und damit zusammenhängende Fragen, von Dumas. — Das Vermögen der Körper, das Fortglimmen brennbarer Stoffe zu befördern und zu hemmen, von Marbach.

Kl. Mitth. Menyanthin. — Cudbear. — Alte Anwendungsarten des Acetons.

Beiträge zu Kenntniss der ätherischen Oele aus der Reihe C_5 H_8, von Soubeiran und Capitaine. (Beschluss.)

6) Cubebenöl. Das selbst bereitete Oel wurde über Kochsalzlösung rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet. Es war zäh, von einem spec. Gew. = 0,929, kochte bei 250 — 260°, weiterhin färbt es sich und man kann es nicht ohne Rückstand überdestilliren. Trotz der sorgfältigen Trocknung über Chlorcalcium waren die ersten Portionen des Destillats doch noch mit einigen Tropfen Wasser vermengt. Wahrscheinlich enthält das Oel ein durch Chlorcalcium nicht, aber durch Hitze zersetzbares Hydrat. Das Cubebenöl besteht, wie das Terpentinöl, aus:

C	88,34	88,5
H	11,59	11,5

Durch Chlorwasserstoffgas wird das Oel bald getrübt und dunkelrothbraun gefärbt; zuletzt erstarrt es krystallinisch. Durch Auspressen der Masse lassen sich schiefe vierseitige Prismen isoliren, welche geruch- und geschmacklos, in Alkohol, besonders heissem, gut löslich sind, und bei 131° schmolzen. Die davon getrennte schwarze ölige Flüss. setzte bei — 10° nichts mehr ab, sie roch castoreumähnlich und liess sich nicht entfärben. Der künstliche Cubebenkampher besteht aus:

C	65,16	65,09	15	65,47
H	9,32	9,41	26	9,26
Cl	24,70		2	25,27
				100,00

Das Cubebenöl ist also $= C_{15} H_{24}$. Es dreht die Polarisationsebene etwas schwächer nach Links, als Terpentinöl. Bei dem Cubebenölkampher zeigt sich dieses Vermögen in etwas stärkerem Grade. — Das Cubeben lässt sich nicht gut aus dem Kampher isoliren, da es zu zersetzbar ist. Als der Verfasser den Dampf des Kamphers vorsichtig über Aetzkalk leitete, bemerkte er jedoch, dass sich in dem kalten Theile der Röhre eine kleine Menge salzsäurefreier Krystalle condensirte.

7) Wachholderöl. Das angewendete Oel war nur schwach gelblich gefärbt. Es wurde mit W. rectificirt. Die ersten $\frac{4}{5}$ gingen farblos und von 0,855 spec. Gew. über, dann kam etwas gelbes Oel von 0,881 spec. Gew.; in der Retorte blieb ein dicklicher Rückstand. Das weisse Oel fing bei 155° an zu kochen, bei 163° wurde aber die Temp. constant. Man destillirte so von derselben $\frac{3}{5}$ über. Der Rückstand war farblos, flüssig, von einem spec. Gew. = 0,868. Das Destillat hatte ein spec. Gew. = 0,849. Bei abermaliger Destillation über freiem Feuer fing es zwar bei 155° an zu kochen, aber der Kochpunkt stieg fortwährend. Als $\frac{5}{6}$ übergegangen waren, stand das Thermometer auf 282°. Der Rückstand war dicklich, aber ungefärbt. Das Destillat zeigte bei abermaliger Rectification wieder dieselbe Erscheinung; als aber die Temp. auf 260° gestiegen war, zeigte sich der Rückstand gelb. Diese letzten Produkte hatten auch den reinen Wachholdergeruch nicht mehr. Das Wachholderöl zerfällt also in der Wärme in mehrere Produkte, von denen vielleicht einige präexistiren. Die Annahme von Blanchet, dass sich Wachholderöl durch Destillation in zwei Oele von fixem Kochpunkte (155° und 215°) trennen lasse, bestätigt sich also nicht, da überhaupt kein Produkt von fixem Kochpunkte erlangt werden konnte. — Die Zusammensetzung des Wachholderöls fanden die Verf. ebenfalls wie die des Terpentinöls. Das spec. Gew. des Dampfes wurde auch = 4,834 — 4,85 gefunden. Das Oel dreht die Polarisationsebene weit schwächer nach Links, als Terpentinöl.

Chlorwasserstoffgas färbt das Wachholderöl, aber die Verbindung setzt selbst bei — 20° nichts ab, auch nicht nach Sättigung der freien Säure durch Kreide. Die durch Thierkohle und Kreide filtrirte und über Chlorcalcium getrocknete farblose flüssige Verbindung bestand aus:

C	66,16	66,08	15	65,47
H	9,09	8,93	26	9,26
Cl			2	25,27
				100,00

sie kommt also mit dem festen Cubebenkampher überein. Es wurde kein Versuch gemacht, das Oel *(Juniperilène)* aus diesem flüssigen Kampher, dessen Einwir-

kung auf den polarisirten Lichtstrahl übrigens ganz dem darin enthaltenen Oele entspricht, zu isoliren.

8) Pfefferöl. Nach Dumas hat das Pfefferöl ebenfalls die Zusammensetzung des Terpentinöls. Die Verf. bereiteten sich ihr Oel selbst aus schwarzem Pfeffer, rectificirten es über Salzwasser und trockneten es über Chlorcalcium. Es war nun farblos, sehr flüssig, von einem spec. Gew. = 0,864. Bei Destillation im Oelbade blieb der Kochpunkt constant auf 167°,5 und stieg nur ganz zuletzt auf 170°. Das Oel färbte sich dabei nicht. Das spec. Gew. des Dampfes fand man = 4,73 — 4,74. — Trocknes Chlorwasserstoffgas wird von dem Oele reichlich absorbirt. Letzteres färbt sich dabei stark, aber es scheidet sich nichts Krystallinisches aus. Die flüssige Verbindung lässt sich leicht durch Thierkohle und Kreide reinigen. Sie hat folgende Zusammensetzung:

C	62,88	63,00
H	8,79	8,81
Cl	28,32	28,19

dies würde zu der Formel $C_{25} H_{40} + 2 H_2 Cl_2$ führen, welche nicht wohl zulässig erscheint. Vielleicht besteht das Pfefferöl aus mehrern Oelen mit verschiedener Sättigungscapacität.

Als allgemeine Resultate ergeben sich demnach folgende:

Alle ursprünglichen Oele der Reihe $C_5 H_8$ wirken auf den polarisirten Lichtstrahl, nie aber die aus ihren salzsauren Verbindungen abgeschiedenen Oele. Was die salzsauren Verbindungen selbst anlangt, so behalten Camphen und Juniperilen darin ihre frühere Wirkung auf das polarisirte Licht bei, das Cubeben zeigt sie sogar in erhöhtem Grade, aber die übrigen haben sie bereits verloren. In beiden letztern Fällen ist also anzunehmen, dass das Oel sich bereits durch Einwirkung der Salzsäure verändert habe, im erstern scheint diese Veränderung erst bei Zersetzung der salzs. Verbindung zu geschehen. Viele dieser Oele liefern mit Salzs. eine feste und eine flüssige Verbindung; in beiden scheinen stets isomere, aber in andern Beziehungen verschiedene Oele vorhanden zu sein, welche entweder schon im ursprünglichen Oele da waren, oder von denen sich der eine erst durch Einwirkung der Säure bildete, wie z. B. beim Terpentinöl angenommen werden muss. Ohne Zweifel sind mehrere dieser Oele Gemenge verschiedener isomerischer Oele von verschiedenem Atomgewicht. Nach dem spec. Gewichte des Dampfs zu urtheilen wäre das Atomgewicht bei allen diesen Oelen gleich; auch scheint aus einigen Versuchen über die Zeit, welche gleiche Mengen Terpentinöl, Citronenöl, Tereben und Terebilen brauchten, um von 50° auf 20° in einer auf 0° erkälteten Hülle abzukühlen, hervorzugehen, dass alle diese Oele gleiche spec. Wärme haben. Nach dem Verhalten zu Salzsäure aber zerfallen diese Oele, wenn man die salzsaure Verbindung als aus gleichen Atomen bestehend durchgängig ansieht, in drei Classen; die erste hat das Atom $C_{10} H_{16}$ — nämlich Citren, Citrilen, Hesperiden, Hesperidilen, Camphen, wahrscheinlich auch Copahilen und Bergamilen; die zweite $C_{15} H_{24}$ — nämlich Cubeben und vielleicht auch Juniperilen; die dritte endlich $C_{20} H_{32}$ — nämlich Camphen, Peucylen, Tereben u. Terebilen.

Folgende Tabelle erläutert die verschiedenen Verhältnisse der Oele dieser Reihe mit besonderer Berücksichtigung der Drehung des polarisirten gelben Strahles durch dieselben.

Name.	Formel.	Spec. Gew.
Terpentinöl	$C_{20}H_{32}$	0,8722
desgl.	—	0,860
Fester Terpentinkampher in 5 Th. Alkohol	$C_{20}H_{32}+H_2Cl_2$	0,834
Camphen	$C_{20}H_{32}$	—
Flüss. Terpentinkampher	$C_{20}H_{32}+H_2Cl_2$	1,017
Peucylen	$C_{20}H_{32}$	—
Tereben	$C_{20}H_{32}$	0,860
Terebilen	$C_{20}H_{32}$	0,860
Terebenkampher in Alkohol	—	—
Terebilenkampher	—	—
Citronenöl	$C_{10}H_{16}$	0,848
dasselbe	—	0,854
Citronenölkampher	$C_{10}H_{16}+H_2Cl_2$	
Citren und Citrilen	$C_{10}H_{16}$	—
Orangenöl	$C_{10}H_{16}$	0,835
Orangenölkampher in 2 Th. Orangenöl		0,917
Hesperiden	$C_{10}H_{16}$	—
Bergamottöl, destill.	$C_{10}H_{16}$?	0,850
desgl. letztes Produkt		0,877
Flüss. Bergamottölkampher	—	—
Oel von C. Bigaradia	$C_{10}H_{16}$?	0,855
Cedratöl und Oel von C. Cimetta	$C_{10}H_{16}$?	—
Copaivaöl	$C_{10}H_{16}$	0,881
Copaivakampher	$C_{10}H_{16}+H_2Cl_2$	—
Copahen und Copahilen	$C_{10}H_{16}$	—
Cubebenöl	$C_{15}H_{24}$	0,929
Cubebenkampher in 73 Th. Alkohol		0,801
Cubebenkampher	$C_{15}H_{24}+H_2Cl_2$	—
Cubeben	$C_{15}H_{24}$	—
Wachholderöl	$C_{15}H_{24}$?	0,855
Flüss. Wachholderkampher	$C_{15}H_{24}+H_2Cl_2$	1,029
Juniperilen	—	—

Beobachtete Drehung des polarisirten gelben Strahls.		Drehungskraft auf den gelben Strahl, auf 100 millim. Flüssigkeitsschicht und ein spec. Gew. = 1 berechnet.	Beobachter.
Dicke der Flüss. Schicht.	Grösse der Drehung.		
—	—	39°,950 Links	Biot
78 mm.	29° Links	43°,38 „	S. u. Cap.
78 mm.	4,433 Links	6,814 „	„
—	—	43,048 „	„
78 mm.	15,802 Links	19,920 „	„
—	—	25,168 „	„
78° mm.	0	0	„
—	0	0	„
—	0	0	„
—	0	0	„
—	—	80,484 Rechts	Biot
78 mm.	52,9 Rechts	80,916 „	S. u. Cap.
—	0	0	„
—	—	127°,43 Rechts	„
78 mm.	56° Rechts	—	„
—	0	0	„
—	—	49,396 Rechts	„
—	—	6,575 Links	„
—	0	0	„
—	—	120,42 Rechts	Biot
—	—	schwächer „	„
—	—	34,18 Links	S. u. Cap.
—	—	0	„
—	—	0	„
78 mm.	29°,1 Links	40°,159 Links	„
519,5 mm.	3°,3 Links	0,793 „	„
—	—	57,892 „	„
—	—	78,211 „	„
514 mm.	15,48 Links	3,521 „	„
78 mm.	2,30 Links	2,866 „	„
—	—	3,860 „	„

Das Ablenkungsvermögen des Camphens, Cubebens, Juniperilens etc. wurde so berechnet, dass man von der an der Auflösung beobachteten Wirkung den auf das Lösungsmittel kommenden Theil abzog, übrigens aber Weingeist und Salzsäure als indifferent gegen den polarisirten Strahl und nur die wirksame Substanz verdünnend annahm. So ist z. B. an der Lösg. des Cubebenkamphers in 73 Th. Alkohol 0,793 Links beobachtet worden, giebt für den Kampher selbst $0{,}793 \cdot 73 = 57{,}892$. Der Kampher enthält 74 p. c. Cubeben, giebt für letzteres $\frac{57{,}892}{0{,}74} = 78{,}2$ Links. — Für Orangenölkampher in 2 Th. Orangenöl wurde 56° Rechts gefunden; das auflösende Oel gab für sich 121,457 Rechts, würde also unter diesen Umständen (0,917 spec. Gew. und 78 m. m. Flüssigkeitshöhe) 57°,357 Rechts gegeben haben, blieben für den Orangenkampher 1,852 Links, was als Beobachtungsfehler angesehen werden, also für 0 gelten kann. (*Journ. de Pharm.* 1840. *Janv. p.* 1—21; *Fevr. p.* 65—93.)

Ueber das Spiräaïn, den gelben Farbstoff der Blüthen von *Spiraea ulmaria*, von Loewig und Weidmann.

Schon Pagenstecher hat diesen Stoff nachgewiesen. Folgende Versuche weisen seine Eigenthümlichkeit nach und zugleich, dass die spiroylige Säure (Salicylwasserstoff) in den Blüthen noch nicht gebildet ist. Dass sie jedoch aus dem Spiräain entsteht, ist nicht wahrscheinlich.

Werden die Blumen der *Spiraea ulmaria* mit Aether extrahirt, so gewinnt man eine gelbgefärbte Flüssigkeit, deren Farbe von dem Spiräaïn herrührt. Ausserdem enthält sie Fett, Wachs, Spuren von jenem indifferenten flüchtigen Oele, welches auch durch Destillation der Blumen mit W. erhalten wird, und die in farblosen Nadeln krystallisirbare flüchtige Säure, welche die Verf. ebenfalls in dem destillirten Wasser der *Spiraea ulmaria* nachgewiesen haben. Von spiroyliger Säure (Spiroylwasserstoff) findet sich aber keine Spur vor. Wird von der ätherischen Lösung der Aether grösstentheils abdestillirt und der Rückstand mit warmem Wasser vermischt, so fällt ein flockiges gelbes Pulver zu Boden, welches unreines Spiräaïn ist. Die wässrige Lösung enthält Gerbsäure und die so eben genannte krystallisirbare Säure. Auf der wässrigen Lösung schwimmt ein braungrünes Oel, welches beim Erkalten erstarrt und aus Fett, Wachs und dem indifferenten flüchtigen Oele besteht; die grüne Farbe rührt von etwas Chlorophyll her. Um die krystallisirbare Säure zu erhalten, wird die wässrige Lösung mit kohlensaurem Kali gesättigt und abgedampft. Der Salzrückstand wird mit

Salzsäure destillirt. Das wässrige Destillat liefert beim langsamen Abdampfen farblose nadelförmige Krystalle, welche auch gegen das Ende der Destillation im Retortenhalse erscheinen, in Äther schwerlöslich sind und Eisenoxydsalze blutroth färben.

Das unreine Spiräaïn, welches durch Vermischen des therischen Extractes mit warmem Wasser zu Boden fällt, wird in heissem Weingeist gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Fett ab, welches demselben beigemengt war, und nach dem Verdunsten des Weingeistes bleibt das Spiräaïn in Gestalt eines gelben Pulvers zurück, welches unter dem Vergrösserungsglase als nadelförmige Krystalle erscheint. Die Behandlung mit heissem Weingeist muss jedoch, um es ganz rein zu erhalten, einige Male wiederholt werden.

Das Spiräaïn ist in Wasser ganz unlöslich, löst sich aber in Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung röthet schwach Lackmus. Die concentrirten weingeistigen und ätherischen Lösungen erscheinen dunkelgrün, die verdünnten gelb. Kalilösung und Ammoniak lösen das Spiräaïn mit gelber Farbe auf. In einer Lösung von kohlensaurem Kali ist es ebenfalls löslich und treibt beim Erwärmen die Kohlensäure aus. Säuren schlagen aus den Lösungen das Spiräaïn wieder unverändert nieder. Eine weingeistige Lösung von Spiräaïn giebt mit Barytwasser einen gelben Niederschlag von Spiräaïn-Baryt; dasselbe ist in geringer Menge in Wasser mit gelber Farbe löslich. Die Verbindungen des Spiräaïns mit Alkalien und alkalischen Erden werden durch den Einfluss der Luft zersetzt und färben sich bald braun. Eine weingeistige Lösung des Spiräaïns giebt mit schwefelsaurer Thonerde einen voluminösen gelben Niederschlag, mit Eisenoxydulsalzen einen dunkelgrünen, mit Eisenoxydsalzen einen schwarzen und mit Zinkoxydsalzen, bei Zusatz von ein wenig Ammoniak, einen gelben, im Ueberschuss von Ammoniak löslichen, Niederschlag. Bleizucker erzeugt einen carminrothen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen schwarz wird. Kupfersalze schlagen die weingeistige Lösung des Spiräaïns grasgrün nieder. Salpetersaures Silberoxyd bringt keine Reaction hervor; wird aber etwas Ammoniak hinzugefügt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Ammoniak nicht löst. Sublimat bringt ebenfalls keine Reaction hervor. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen im Anfang gelbbraunen, später dunkelbraun werdenden und Brechweinstein einen citronengelben Niederschlag. Chlorgold und Chlorplatin zeigen keine Einwirkung; eben so verhält sich Gerbsäure.

Bei 120° getrocknetes Spiräaïn besteht aus:

C	69,62	15	=	1446,525	58,94
H	5,32	16	=	99,836	5,13
O	35,06	7	=	700,000	35,93
	100,00			1946,361	100,00

Das zu den folgenden Analysen verwandte Spiräaïn-Bleioxyd wurde durch Fällung einer weingeistigen Spiräainlösung mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker im Ueberschuss erhalten. Der Niederschlag wurde zuerst mit Weingeist, dann mit Wasser ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

Nach Atomverhältnissen:

					100 Theile.
C	24,22	24,66	15	1146,525	24,23
H	1,86	1,95	16	99,836	2,11
O	15,53	15,32	7	700,000	14,77
PbO	58,39	58,07	2	2589,000	58,89
	100,00	100,00		4535,361	100,00

In einer höheren Temperatur wird das Spiräaïn zersetzt. Verdünnte Salpetersäure greift es bei gewöhnlicher Temperatur nicht an; beim Erwärmen wird es unter schwacher Gasentwickelung mit rother Farbe gelöst. Rauchende Salpetersäure löst es unter schwacher Gasentwickelung auf. Es entsteht eine rothe Lösung, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser das Spiräaïn grösstentheils unverändert niedergeschlagen wird. Wird die rothe Lösung längere Zeit gekocht, so entfärbt sie sich, und dann schlägt Wasser nichts mehr nieder. Wird die entfärbte wässrige Lösung abgedampft, so bleibt eine hellgelbe, nicht krystallisirbare Masse zurück, welche sich in W. löst und stark sauer reagirt. Diese neue Säure giebt mit Kalksalzen, auch bei Zusatz von Ammoniak, keinen Niederschlag. Bleisalze geben erst bei Zusatz von Ammoniak einen gelben Niederschlag. Eisensalze, Silbersalze und Sublimat bewirken keine Reaction. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen gelben Niederschlag.

Wird das Spiräaïn mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, so entsteht ausser Ameisensäure und Kohlensäure nichts Besonderes.

Brom wirkt lebhaft auf Spiräaïn ein; es entsteht sehr viel Bromwasserstoffsäure und eine orangerothe Substanz, welche in der Wärme zusammenbackt. Dieselbe ist ein Gemenge von verschiedenen Verbindungen. Wasser färbt sich damit schwach rosenroth; es wird aber nur wenig davon gelöst. Weingeist löst zuerst einen dunkelkirschrothen Stoff auf, der aber nur in geringer Menge vorhanden und leicht zersetzbar ist. Wird die rothe Lösung schnell abgegossen und der Rückstand wieder mit Weingeist behandelt, so entsteht beim Kochen eine gelbe Lösung, während ein in Weingeist unlöslicher, aber in Aether löslicher Stoff zurückbleibt. Wird der in Aether löslicher Körper noch mit Brom behandelt, so geht er in den über, welcher sich in Weingeist löst. Diese Verbindungen schmelzen sehr leicht und besitzen einen auffallenden Geruch nach Bromschwefelsäure.

Salzsäure löst das Spiräaïn bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf und auch beim Kochen wird nur wenig mit gelber Farbe gelöst. In Schwefels. löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur mit tiefgelber Farbe auf. Beim Verdünnen mit Wasser wird das Spiräaïn wieder unverändert niedergeschlagen. Wärme begünstigt die Lösung. In hoher Temperatur tritt Zersetzung ein. (*Jahrb. für prakt. Chem. XIX. p.* 236—241.)

Ueber die Substitution in der organischen Chemie und einige damit zusammenhängende Fragen, von Dumas.

Der Verf. hat kürzlich wieder, besonders wohl in Folge der von Berzelius und Pelouze gemachten Einwürfe, eine ziemlich weitläufige Erklärung über seine theoretischen Ansichten bekannt gemacht, welcher wir, mit Bezugnahme auf frühere Mittheilungen über diese Controverse, Folgendes entlehnen:

Das Substitutionsgesetz in seiner einfachsten Form als Ausdruck der Erfahrung können wir als bekannt voraussetzen. Pelouze meint nun, daran sei nichts Besonderes, es sei nur ein Fall der Anwendung der Aequivalententheorie. Dies giebt auch Dumas insofern zu, als sich dieses Gesetz immer nur innerhalb der Gränzen der Aequivalente bewegt, und als es keineswegs, selbst in der organischen Chemie, ein ohne Ausnahme gültiges ist (wovon man oft geglaubt hat, Dumas nehme das Gegentheil an), wie viele Erscheinungen, wo keine Substitution erfolgt, beweisen. Dennoch ist das Substitutionsgesetz insofern sehr von der allgemeinen Aequivalententheorie zu unterscheiden, als nach der letztern bei Einwirkung von Chlor etc. auf wasserhaltige Körper der Fall der Substitution nur möglich — aber nicht wahrscheinlicher als alle andern innerhalb der Gränzen der Aequivalente mögliche Veränderungen ist, während die erstere zeigt, dass der Fall der Substitution derjenige ist, welchen man vor allen andern zu erwarten hat. Und die Substitution ist ja nicht einerseits auf den Wasserstoff, andererseits auf Chlor, Brom u. s. w. beschränkt, sondern sie leidet auch Anwendung auf Stickstoff, Kohlenstoff (wobei sich der Verf. dagegen erklärt, dass Unveränderlichkeit der Kohlenstoffatome wesentlicher Charakter zusammengehöriger Gruppen sei), andererseits auf Cyan, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Amid u. s. w.

Dieses Gesetz, welches in diesem Sinne nur in der organischen Chemie Platz ergreift (denn die Uebereinstimmung der Sauerstoff-, Chlor-, Brom- u. s. w. Verbindungen in der anorganischen Chemie ist eine wegen des dort unbeschränkten Binaritätsgesetzes nothwendige Folge der Aequivalententheorie und dadurch von der Substitution in der organischen Chemie verschieden d.

Red.), lässt sich nur erklären, wenn man in der organischen Chemie gewisse Typen annimmt (mit anderm Worte natürliche Gruppen oder Familien). Jeder Körper hat aber das Bestreben, möglichst bei seinem Typus zu verharren und insofern sind also unter seinen Zersetzungen in der Regel diejenigen die wahrscheinlichsten, welche ein demselben Typus angehöriges Produkt erzeugen. Zu einem Typus gehören aber alle Körper, welche aus einer gleichen Anzahl von Atomen und in analoger Anordnung bestehen — deren rationelle Formeln also dieselbe allgemeine Form haben, wenn auch die Glieder der Art nach wechseln. In dieser Allgemeinheit nennt D. den Typus *type moléculaire*, weil er dann nichts bedeutet, als eine Gruppe von Körpern mit ähnlichem Arrangement der Molecüle nach Zahl und Lage. Haben aber mehrere einem solchen Typus angehörige Körper auch noch Uebereinstimmung des wesentlichen chemischen Charakters, so bilden sie einen *type chimique*. *Type moléculaire* entspricht also der natürlichen Familie, *type chimique* der Gattung. — Man sieht, dass es sich hier hauptsächlich um die von Berzelius so lebhaft angefochtene Erklärung dessen handelt, was die wesentlichen chemischen Eigenschaften *(propriétés chimiques fondamentales)* sind. D. sucht dies durch folgendes Beispiel deutlich zu machen: Chloressigsäure verwandelt sich durch Erhitzung mit Alkalien in Kohlens. und Chloroform; Essigsäure giebt unter gleichen Umständen Kohlens. und den dem Chloroform entsprechenden Kohlenwasserstoff $C H_4$. Letzteres ist nach den gewöhnlichen Gesetzen nur eine von vielen Möglichkeiten, bei Annahme der Typen eine Nothwendigkeit. Die Essigs. und Chloressigs. gehören also zu demselben chemischen Typus. — Für die molecularen Typen Beispiele anzuführen, können wir uns füglich enthalten, da die neuern Untersuchungen, besonders von Regnault, Laurent und Malaguti reiche Ausbeute an solchen Familien gegeben haben.

Sobald ein Körper so zersetzt wird, dass der Typus sich ändert, hört natürlich die Anwendung des Substitutionsgesetzes auf. So gehört Aldehyd einer andern Familie an als Alkohol u. s. w. Innerhalb der Grenzen des neu erlangten Typus folgt dann aber das Produkt bei neuen Zersetzungen wieder dem Substitutionsgesetz.

Nimmt man diese Ansichten als wahrscheinlich hin, so muss sich auch der mit dem organischen Radikal bisher verbundene Begriff etwas ändern. Radikale bleiben allerdings zusammengesetzte, einer ganzen Reihe von Verbindungen gemeinschaftliche, und sich den einfachen Stoffen ganz analog verhaltende Körper. Aber man darf sie nicht für unveränderlich halten; sie sind den obigen Gesetzen ebenfalls unterworfen und ein solches Radikal kann eben so gut die Grundform eines molecularen Typus sein, wie andere Verbindungen. Es ergiebt sich ebenfalls von selbst, dass, wenn sich

die Existenz der Typen bestätigt und deren in hinreichender Anzahl nachgewiesen sind, für die organische Chemie eine andere Nomenclatur eingeführt werden müsse, welche an dem Namen jedes Körpers sogleich den molecularen und chemischen Typus erkennen lässt, dem er angehört. Der Verf. bemerkt hierbei, dass es in der anorganischen Chemie ganz ähnliche Typen gebe, wie z. B. den der Alaune, auf welche sich dasselbe anwenden lasse.

Die letzte Schwierigkeit ist nun offenbar die, dass eine consequente Anwendung der entwickelten Sätze mit der elektrochemischen Theorie geradezu unverträglich ist und daher nicht allein bei BERZELIUS und seinen Schülern vielen Widerstand, sondern auch bei den Physikern keinen grossen Beifall finden wird. Der strenge Elektrochemismus kann nur binäre Verbindungen gestatten, er sieht sich also oft genöthigt, Verbindungen, welche nach der Ansicht der molecularen Typen sehr einfach zu erklären sind, und in die erste Ordnung gehören, als Verbindungen zweiter Ordnung darzustellen. Solche Fälle kommen auch in der anorganischen Chemie vor. Es gehört hieher der Typus des Wasserstoffhyperoxyds, unter welchen sich nicht nur andere Hyperoxyde, sondern auch die Bleichsalze, das sogenannte Chlorhydrat u. s. w. sehr einfach bringen lassen:

$H\,O + O$	oder wahrscheinlicher (d. Red.)	$H + O, O$
$H\,O + Cl_2$		$H + O, Cl_2$
$Ba\,O + O$		$Ba + O, O$
$Ca\,O + O$		$Ca + O, O$
$Ca\,O + Cl_2$		$Ca + O, Cl_2$
$Ca\,O + NO$		$Ca + O, NO$
$C\,O + O$		$C + O, O$
$C\,O + Cl_2$		$C + O, Cl_2$

Alle diese Verbindungen, mit Ausnahme der Hyperoxyde, muss der Elektrochemismus (oder vielmehr hier die strenge Atomentheorie) als zusammengesetzt aus zweien ansehen. Diese Schwierigkeit bleibt jedoch eine untergeordnete, wenn, wie in der obigen Reihe, die Glieder immer den elektrochemischen Gegensatz beibehalten; sie wird unüberwindlich, wenn, wie in vielen Fällen der eigentlichen Substitution, das Chlor nicht an die Stelle von Sauerstoff etc., sondern an die Stelle von Wasserstoff tritt — weil sich der Elektrochemismus nur durch Antagonismus gebildete zusammengesetzte Molecüle denken kann. Während also der Elektrochemismus diesen Gegensatz — also die Natur der sich vereinigenden Molecüle als alleiniges Bestimmungsmittel der Verbindung ansieht, gesteht die Theorie der Typen hierbei der gegenseitigen Lage der Molecüle einen bedeutenden Einfluss zu, womit keineswegs geläugnet wird, dass die Elektricität bei der chemischen Thätigkeit im Spiele sein könne. Es ist demnach durch die Untersuchungen des

Verfassers der bei Beurtheilung der chemischen Verbindungen zu beachtenden Bedingungen eine neue hinzugefügt worden: den Einfluss der specifischen Natur der Molecüle hat Lavoisier, den des Gewichts der Molecüle Berzelius, den der Form Mitscherlich vor Allen gezeigt und der Verf. sucht den Einfluss der Lage der Molecüle darzuthun. Einseitige Berücksichtigung jeder dieser Bedingungen muss zum Absurden führen — nur die genaue Beobachtung des Wirkungskreises einer jeden kann zur befriedigenden Erklärung aller Erscheinungen führen. *(Comptes rendus* **1840.** *No.* **5.***)*

Ueber das Vermögen der Körper, das Fortglimmen brennbarer Stoffe zu befördern und zu hemmen, von W. Marbach.

Der Verf. hat eine ziemliche Anzahl von Versuchen über den Einfluss angestellt, welchen viele Körper, fein auf Papier vertheilt, auf das Fortglimmen desselben, wenn es angezündet wird, ausüben. Dieselben sind, wenigstens was Salzlösungen betrifft, nicht ohne praktisches Interesse:

Die Versuche mit regulinischen Metallen erstreckten sich über Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Nickel, Zinn, Zink, Blei, Wismuth, Antimon. Das Gold und das Silber (als Blattgold und Blattsilber mit sehr verdünnter Kleisterlösung auf Papierstreifen befestigt) zeigen das Auffallende, dass ein solches Papier, nachdem es angezündet und die Flamme dann ausgeblasen ist, sehr lebhaft weiter glimmt, wobei sich diese Metalle natürlich nicht verändern. Mit Kupfer und Zinn auf ähnliche Weise belegte Papiere hingegen hören sogleich gänzlich auf zu glimmen, wenn man die Flamme verlöscht. —

Bringt man die Metalle als feinen Staub auf ein Papier, so glimmen Kupfer, Eisen, Blei (diese drei als höchst feine Feilspäne) und Wismuth (pulverisirt) lebhaft weiter und verwandeln sich in ihre Oxyde; bei den beiden letztern schmelzen zugleich regulinische Körner. Papiere, auf welche Zinn oder Zink als Feilspäne, pulverisirter Nickelschwamm oder Antimonpulver gebracht wurde, glimmen nach dem Erlöschen der Flamme nur sehr wenig weiter, die beiden ersten verwandeln sich deutlich in Oxyd. —

Von 13 Schwefelmetallen liessen 9, nämlich die Verbindungen des Schwefels mit Silber, Quecksilber, Kupfer, Nickel, Zink, Arsenik (Realgar, Operment) und Antimon gar kein Weiterglimmen der mit den einzelnen der genannten Verbindungen eingeriebenen Papiere zu; nur 3 (Schwefeleisen, -Zinn und -Mangan) glimmten sehr wenig über den von der Flamme zerstörten Theil hinaus, und allein das Schwefelblei glimmte lebhaft weiter, ohne von selbst zu verlöschen.

Von 16 geprüften schwefelsauren Salzen verhinderten folgende 9 alles Glimmen: schwefelsaures Silber, Quecksilber, Cadmium, Mangan, Magnesia, Strontian, Kalk, Natron und Ammoniak; 4 glimmten wenig weiter, nämlich saures schwefelsaures Kali, schwefels. Eisen, Nickel und Zink, und 3 glimmten lebhaft weiter: schwefels. Kali, Blei und Kupfer.

Unter den 11 geprüften phosphorsauren Salzen (phosphorsaures Silber, Kupfer, Eisen, Blei, Magnesia, Strontian, Baryt, Kalk, Kali, Natron und Ammoniak) glimmten nur 2 (phosphorsaures Blei und Strontian) sehr wenig weiter, die 9 anderen verhinderten alles Glimmen der mit den einzelnen Salzen imprägnirten Papiere.

Von 18 Chlorverbindungen verhinderten folgende 10 das Weiterglimmen gänzlich: Chlor-Silber, -Zink, -Wismuth, -Aluminium, -Mangan, -Antimon, -Baryum, -Strontium, -Calcium, -Ammonium; 5 glimmten nur wenig weiter, nämlich: Chlor-Gold, -Quecksilber (Sublimat), -Eisen, -Kalium und -Natrium. Lebhaft, ohne freiwilliges Verlöschen, glimmten nur Chlorplatin, -Blei und -Kupfer.

Die Jodverbindungen verhalten sich in dieser Beziehung den Chlorverbindungen gerade entgegengesetzt, indem von 7 untersuchten Jodverbindungen allein das Jodquecksilber (indem es sich unzersetzt schnell verflüchtigt) gar nicht, 3 (Jod-Kupfer, -Eisen und -Silber) wenig, und 3 (Jod-Gold, -Blei und -Kali) lebhaft weiter glimmen.

Die Salze mit vegetabilischen Säuren glimmen sämmtlich weiter. Man untersuchte 20, von denen 6 weniger lebhaft weiter glimmten, nämlich: oxalsaures Ammoniak, essigs. Silber, essigs. Baryt, essigs. Kalk, weinsteins. Kalk und weinsaures Eisen. Die 14 andern glimmten aber sehr lebhaft weiter, nämlich: essigsaure Thonerde, essigs. Kupfer, essigs. Kali, oxals. Kali, essigs. Eisen, Brechweinstein, weinsteins. Kali, Borax, bernsteins. Natron, oxals. Natron, essigs. Blei, oxals. und weinsteins. Blei, weinsteins. Zink.

Die 9 untersuchten kohlensauren Salze glimmten sämmtlich weiter, und zwar 3 (kohlens. Kalk, Baryt und Magnesia) weniger lebhaft, und 6 (kohlens. Nickel, Blei, Zink, Natron und Kali, sowie saures kohlensaures Kali) sehr lebhaft.

Fast eben so verhalten sich die salpetersauren Salze, von denen unter 12 untersuchten 2 gar nicht weiter glimmten (salpetersaure Thonerde und salpetersaures Quecksilber), 4 weniger lebhaft (salpeters. Zink, Nickel, Baryt und Ammoniak), die andern 6 aber sehr lebhaft (salpeters. Silber, Kupfer, Blei, Wismuth, Kali und Natron).

Von 30 untersuchten Oxyden verhinderten 11 alles Weiterglimmen, nämlich: arsenige Säure, Antimonoxyd (sehr lebhaft glimmten aber die Arse-

niksäure, Antimonsäure und Kobaltoxyd), Quecksilberoxydul, Magnesia, Zinkoxyd, Kieselerdehydrat, Thonerdehydrat, so wie verdünnte Schwefel-, Phosphor- und Salpetersäure; 6 Oxyde glimmten nur wenig weiter (Eisenoxydul, Wismuthoxyd, antimonige Säure, Molybdänsäure, Borsäure, Kalkerdehydrat), die 13 andern glimmten sehr lebhaft weiter (Eisenoxyd, Kupferoxyd, Nickeloxyd, die 3 Bleioxyde, Zinnoxyd, Manganoxyd, Manganoxydul, Manganhyperoxyd, Kobaltoxyd, Antimonsäure und Arseniksäure).

Bei diesen 13 Oxyden (so wie bei vielen Salzen) bemerkt man mehr oder weniger deutlich, dass sich dieselben zugleich verwandeln, theils (z. B. die Oxyde und alle Salze von Blei) in regulinisches Metall, theils in eine andere Oxydationsstufe, z. B. Kobaltoxyd in Kobalthyperoxyd.

Nach dem Verbrennen der mit den einzelnen Stoffen imprägnirten Papiere bleibt ein Rückstand, der, wenn man ihn noch einige Zeit der Spirituslampenflamme aussetzt, sich bei einigen ganz oder zum Theil verflüchtigt, bei andern schmilzt, bei noch andern als ein dünner, verschieden gefärbter Schleier zurückbleibt, welcher in ein mehr oder weniger lebhaftes Glühen kommt. Bei den Erden und ihren Salzen (ich untersuchte 22 Salze der 5 gewöhnlichsten Erden: Baryt, Strontian, Kalk, Talk und Thonerde, so wie die 3 letzten in ihrem reinen Zustande) zeigte sich alsdann ein sehr schönes Phänomen; der dünne weisse Schleier geräth nämlich in der Spiritusflamme in ein so hell strahlendes Leuchten, dass man dabei Abends die kleinste Schrift lesen kann. Die Barytsalze allein zeigen dieses schöne Phänomen nicht alle; nur der kohlensaure und noch lebhafter der phosphorsaure Baryt. Ausser den Erden und ihren Salzen zeigten auch die Oxyde und Salze des Zinns und des Zinks, so wie die Molybdänsäure, dasselbe Phänomen, aber mit merklich schwächerem Lichte.

Anhangsweise ist hier zu erwähnen, dass H. Prater im *Lond. and Edinb. phil. Mag.* 1839. *June* Versuche über die Wirkung des kohlens. Natrons als feuersicherndes Mittel bekannt gemacht hat. Er fand, wie Marbach, dass kohlens. Alkalien das Fortglimmen zwar nicht hindern, aber Holz wenigstens eben so gut als Salmiak vor dem Ausbrechen in Flamme schützen. Das kohlens. Natron ist daher seiner Billigkeit wegen zu empfehlen. Aus einigen Versuchen schliesst der Verf., dass das kohlensaure Natron auch den Trockenmoder und das Schimmeln organischer Substanzen verhindere, was beides sehr wahrscheinlich ist. *(Jahrb. f. prakt. Chem. XIX. p.* 144 — 159.*)*

Kleinere Mittheilungen.

Ueber Menyanthin, den Bitterstoff des Fieberklees, von R. Brandes. Man macerirt das zerschnittene Kraut des Fieberklees einige Tage mit rectif. Weingeist, oder behandelt das gepulverte Kraut eben damit

im Verdrängungsapparate, destillirt von den Auszügen den Weingeist ab, trennt den Rückstand durch Filtration von einer ausgeschiedenen harzigen Masse, entfernt aus dem Filtrate durch Gährung den Zucker, digerirt dann mit Bleioxydhydrat (2 Unz. auf 1 Pfd. Kraut), filtrirt die helle weissgelbe Flüss., befreit sie von Bleigehalt durch Schwefelwasserstoff und verdunstet das Filtrat bei gelinder Wärme. Das ziemlich dunkle Extract wird mit Alkohol von 98 p. c. unter Umschütteln mehrmals digerirt; die erhaltene gelbe, stark bittere Lösung mit Thierkohle behandelt, wodurch sie schwach gelblich und schillernd wird und dann im Vacuo über Schwefels. verdunstet. — Das Produkt ist eine zähe, hygroskopische, an der Oberfläche etwas körnige, aber nie krystallinische, gelbliche Substanz, von starkem, rein bitterem Geschmack, in W. und wasserhaltigem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol kaum, in Aether gar nicht löslich. Durch Erwärmung verändert es sich sehr leicht, wird braun und nimmt einen Nebengeschmack an. Die Ausbeute beträgt etwa 1 Drachme vom Pfunde Kraut. — Durch Wiederauflösen des ersten Produkts in 2 — 3 Th. Wassers, Filtriren und abermaliges Verdunsten lässt sich noch eine kleine Menge einer bräunlichen, öligfettigen Substanz absondern. (*Jahrb. für prakt. Pharm.* 1839. *p.* 287 — 289.)

Cudbear. Voget hatte zu Pyrmont der Versammlung Proben eines Cudbear genannten Farbstoffs vorgelegt, welcher ihm ein Produkt der Einwirkung von Alkalien oder Säuren auf Fernambukholzdecocte, gemischt mit gepulverten Cacaoschalen zu sein schien. Wackenroder übernahm eine nähere Untersuchung. Mueller bemerkt nun (*Arch. der Pharm. XXI. p.* 186), dass ihm nach einigen Versuchen das Cudbear der Orseille sehr verwandt zu sein scheine. — Die Redaction gesteht, sich zu wundern, dass man nicht eher darauf gekommen ist, da die wesentliche Uebereinstimmung des Cudbear der Engländer mit dem Persio und der Orseille eine in allen Handbüchern der Chemie zu findende, auch noch nie bezweifelte Thatsache ist, man vergl. Berzelius Lehrb. VII. 137. Gmelin II. 669. Schubarth techn. Chem. III. 298. Weinlig Pflanzenchemie; 359. Thomson (*Organic Chemistry* 400) sagt ganz klar, Cudbear werde in Schottland aus *Lecanora tartarea* und *Parmelia omphalodes* ganz so bereitet, wie die Orseille; nur nimmt man statt des gefaulten Urins eine andere ammoniakhaltige Flüssigkeit — wie sie in den Steinkohlenfabriken als Nebenprodukt erhalten wird. Cuthbert Gordon begann diese Fabrikation 1777 zu Leith. Später wurde sie durch Macintosh nach Glasgow verpflanzt. Da die Flechten des schottischen Hochlands nicht mehr ausreichen, so bezieht man jetzt das rohe Material aus Schweden, Norwegen, selbst Sardinien.

Alte Anwendungsarten des Acetons. Dr. Becker zeigt durch Anführung vieler Stellen aus alten Alchemisten u. s. w., das man das Aceton im Mittelalter sehr wohl gekannt und angewendet habe. Der *Spiritus Vini Lullianus*, das *Aurum potabile Lullii*, der *spiritus Saturni*, *spiritus aeruginis*, die *quinta essentia Lullii*, *essentia dulcis halensis*, *tinctura corallorum*, *tinctura veneris*, Rospurs Mineralgeist, *oleum mercurii diaphoreticum*, *oleum martis*, *oleum stibii Rogeri Baconis*, *Quinta essentia antimonii*, *spiritus salis tartari*, *tinctura antimonii Thedenii*; sind alles Mittel, deren complicirte Darstellung darauf hinauskommt, dass man von den in den Namen

angedeuteten Metallen auf Umwegen essigsaure Salze bereitete und diese dann der trocknen Destillation unterwarf, das Destillat aber rectificirte. Von den genannten Metallen enthalten sie keine Spur, daher ist auch die sonst so gerühmte *tinct. antim. Thedenii* ausser Kredit gekommen, welche ihre Wirksamkeit aber muthmasslich dem Aceton verdankte. Es ist der Mühe werth, die Sache näher zu prüfen und dann das alte, von uns wieder neu entdeckte Mittel in zweckmässigerer Gestalt dem Arzneischatze wieder zuzuführen. *(Arch. der Pharm. XXI. p.* 168—182.*)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

In dem Verlage des Unterzeichneten erschien so eben und wurde an alle Buchhandlungen versandt:

die erste Lieferung des vierten Bandes von:

Dr. A. R. L. Voget's

Notizen

aus dem Gebiete der practischen

PHARMACIE.

Das mehrfach ausgesprochene, beifällige, ermunternde Urtheil sachverständiger Männer über obige Notizen legt dem Verfasser die angenehme Pflicht auf, dieselbe ihrer Tendenz nach immer gediegener auszustatten, und, wenn auch nur im beschränkten Raum, soviel es angeht, für das Wohl der Pharmacie zu wirken.

Crefeld, im Januar 1840.

C. M. Schüller.

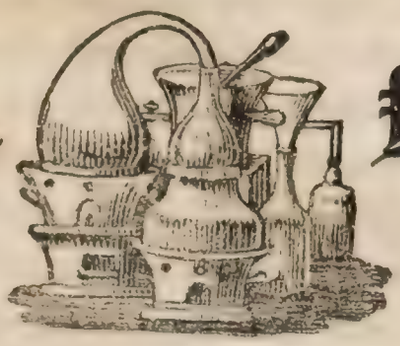
Bei Leopold Voss in Leipzig erschienen so eben:

Soubeiran, E., Anleitung zu Verfertigung künstlicher Mineralwasser und ähnlicher Compositionen. Aus dem Französischen übersetzt und durch Zusätze, so wie die Formeln der vorzüglichsten deutschen Mineralwässer vermehrt. Mit 1 Steindrucktafel. 8. geheft. 12 gr.

Ehrenberg, H., Ansichten über die Gräfenberger Wassercuren, begründet auf einen längern Aufenthalt daselbst. gr. 8. geheft. 18 gr.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



28. März 1840. № 13.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Versuche über Darstellung des Antimonoxyds, von Brandes und Müller. — Das *Hydrarg. ammoniato-muriat.*, von Geiseler. — Chem. Untersuchung des *Smegma praeputii*, von Stickel. — Beiträge zu Kenntniss des äth. Senföls und seiner Verbindungen, von Löwig und Weidmann. — Blaues Titanoxyd und seine Bildung auf trocknem Wege, von Kersten. — Neue Untersuchungen über die Ochsengalle, von Berzelius.

Versuche über Darstellung des Antimonoxyds, von R. Brandes und Mueller.

Folgende Versuche bestätigen zunächst die Angabe von Preuss (dessen Versuche mit Erfolg wiederholt wurden), dass die Methode der *Ph. Bor.* mit Salpeters. nichts taugt, und stellen dann die Oxydation des Antimons oder Schwefelantimons (welches sehr gute Resultate giebt) mittels Königswasser (welches nur bei gewisser Verdünnung einwirkt) als den besten Weg dar. Durch Zusammenkochen von Antimon, Antimonsäure, Weinstein und Wasser lässt sich unmittelbar Brechweinstein erhalten, doch ist die Methode nicht vortheilhaft.

1) 200 Gran fein gepulvertes und geschlämmtes Antimonmetall wurden mit 400 Gran Salpetersäure und der vorschriftsmässigen Menge Wasser unter öfterm Umschütteln einige Tage in Berührung gelassen. Nach drei Tagen war das Metall noch unverändert.

2) 200 Gran Antimonmetall wurden mit 800 Gran Salpetersäure und der achtfachen Menge Wasser bei gut regulirter Wärme von 55 bis 60° R. unter öfterm Umschütteln digerirt. Nach 2 Stunden war die Oxydation wenig fortgeschritten, nach 4 Stunden das Metall erst unmerklich verändert. Nachdem die langsam fortschreitende Digestion drei Tage lang unterhalten war, wurde der Kolben abgenommen, die Masse auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Sie gab an Weinsäure nur 22 p. c. Antimonoxyd ab.

Der von der Weinsteinsäure ungelöst gebliebene Rückstand wurde aufs Neue mit 100 Gran Salpetersäure, die mit der achtfachen Menge Wasser verdünnt wurde, zwei Tage lang bei 30 bis 60° R. digerirt, die Säure darauf abgegossen und der Rückstand mit Weinsteinsäure und Wasser ausgekocht. Man erhielt so noch 31,5 p. c. Antimonoxyd.

Der nach der zweiten Behandlung mit Salpetersäure und Weinsteinsäure ungelöst gebliebene ziemlich weisse Rückstand wurde nochmals mit der vorschriftsmässig verdünnten Salpetersäure behandelt und dann, nach Entfernung der sauren Flüssigkeit mit Weinsteinsäure, wie oben. Die weinsteinsaure Auflösung gab durch Schwefelwasserstoffgas keinen Niederschlag. Der ungelöste Rückstand von Antimonsäure wog 56 Gran.

3) Man liess $\frac{1}{2}$ Unze Antimonmetall mit der vorschriftsmässigen Menge Salpetersäure und Wasser kochen. Das Kochen wurde 12 Stunden lang unterhalten, unter Ersetzen des verdunsteten Wassers, die oxydirte Masse dann auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Sie enthielt nur 32 p. c. Antimonoxyd.

4) 100 Gran Antimonmetall wurden mit 200 Gran Königswasser (aus 2 conc. Salzsäure und 1 conc. Salpetersäure) hingestellt. In der Kälte fand keine merkliche Einwirkung statt.

5) 100 Gran Antimonmetall wurden mit 200 Gran Königswasser und 800 Gran Wasser hingestellt. Nach 24 Stunden schien das Antimon völlig oxydirt zu sein, die Masse wurde auf einem Filter gesammelt, getrocknet (sie enthielt nahe 80 p. c. Antimonoxyd) und die abfiltrirte Flüss. mit kohlens. Kali übersättigt, wodurch ein geringer Niederschlag von Antimonoxyd entstand, der 2 Gran betrug.

6) 100 Gran Antimonmetall behandelte man wie zuvor mit 200 Gran Königswasser, das nur mit 400 Gran Wasser verdünnt war. Die Einwirkung war hierbei rascher. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab durch kohlensaures Kali einen Niederschlag, der 4 Gran wog. 500 Gran des oxydirten Metalls wurden mit Weinsteinsäure behandelt, wodurch bis auf einen Rückstand von nur 3 Gran Antimonmetall das Ganze sich auflöste. Die weinsteinsaure Auflösung gab durch Schwefelwasserstoffgas 56 Gran Schwefelantimon, die 48,3 Antimonoxyd entsprechen.

7) 100 Gran Antimonmetall wurden jetzt mit Königswasser im Wasserbade erhitzt, wodurch die Oxydation rasch erfolgte; es waren zur völligen Auflösung $2\frac{1}{2}$ Unze Königswasser erforderlich. Die filtrirte Auflösung gab mit kohlensaurem Kali neutralisirt, einen Niederschlag, der nach Auswaschen, Trocknen und schwachem Erhitzen 120 Gran wog.

8) 100 Gran fein gepulvertes Schwefelantimon wurden mit 2 Unzen Königswasser mässig erwärmt. Unter Abscheidung von Schwefel entstand

völlige Auflösung des Metalls. Es wurde nun noch mehr Schwefelantimon zugesetzt, um die Auflösung so reich an Antimon zu erhalten, wie möglich. Man konnte noch 100 Gran Schwefelantimon zusetzen. Die von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte, saure Auflösung wurde mit Wasser gefällt und der Niederschlag, der mässig getrocknet gegen 180 Gran wog, mit in einigen Unzen Wasser gelösten kohlensaurem Kali digerirt, darauf auf einem Filter gesammelt und schwach erhitzt, wodurch 153 Gran Antimonoxyd erhalten wurden. Die von dem Niederschlage durch Wasser abfiltrirte saure Flüssigkeit enthielt noch 16,5 Gran Antimonoxyd.

9) Es wurden 100 Gran Antimonmetall und 200 Gran *Antimon. diaphoret.* der Preuss. Pharmakopöe mit Wasser zu einem Brei angerührt, und dieser 2 Tage lang der Wärme eines Wasserbades ausgesetzt, und darauf noch einige Stunden lang auf einem Sandbade gekocht, unter Ersetzen des verdampfenden Wassers, und endlich völlig eingetrocknet. Der Rückstand enthielt 41,5 p. c. Antimonoxyd.

10) Es wurden 54 Gran Antimon, 106 Gran Antimonsäure und 106 Gran feingepülverter Weinstein mit Wasser zu einem Brei angerührt, dieser 24 Stunden lang der Wärme eines Wasserbades ausgesetzt, und dann noch einige Stunden gekocht. Die Masse wurde hierauf erst mit 8 und dann noch mit 4 Unzen Wasser ausgekocht, die filtrirte Auflösung verdampfte man zur Trockne, und liess den zerriebenen Rückstand mit der funfzehnfachen Menge kalten Wassers unter öfterm Umschütteln stehen. Die Auflösung wurde dann von dem ungelöst gebliebenen Weinstein abfiltrirt und verdampft. Man erhielt 186 Gran reinen Brechweinstein, die 80 Gran Antimonoxyd entsprachen. *(Arch. der Pharm. XXI. p. 156—167.)*

Ueber das *Hydrarg. ammoniato-muriat.* der preuss. Pharm., von Geiseler.

Die Zusammensetzung des durch Fällung einer reinen Quecksilberchloridlösung mit Ammoniak entstehenden weissen Präcipitats ist durch Kane und Ullgren hinreichend festgestellt. Aus folgenden Versuchen des Verf. geht hervor, dass bei Bereitung des Präparats nach der *Pharm. Bor.*, trotzdem, dass die Ausbeute dem Gewichte nach grösser ist, weniger Quecksilber in den Niederschlag übergeht. Dieser Niederschlag ist also muthmasslich etwas ganz Anderes, als der von Kane untersuchte weisse Präcipitat, und die Sache verdient eine nähere analytische Untersuchung. — In Bezug auf die Vorschrift der *Ph. Bor.* ist nur zu bemerken, dass man eine hohe Temp. sehr vermeide und den N. nicht eher auswaschen muss, als wenn die Flüss.

möglichst abgelaufen ist. Ein Gelbwerden des N. durch Natronüberschuss ist nicht leicht zu befürchten.

1) 100 Gran Quecksilberchlorid wurden in 200 Gran destillirten W. aufgelöst und diese Auflösg. so lange mit Aetzammoniakflüssigkeit von 0,965 spec. Gew. versetzt, als noch ein N. entstand. Es wurden dazu 220 Gran Aetzammoniakflüss. verbraucht. Der blendend weisse, auf einem Filtrum gesammelte und wohl ausgesüsste N. wog, so lange in gelinder Wärme getrocknet, als er noch an Gewicht verlor, 94 Gran; er verflüchtigte sich in einem Platinlöffel erhitzt, indem er, ohne zu schmelzen, sich etwas gelblich färbte, schnell und vollständig. Die von dem Niederschlage abfiltrirte und mit dem Aussüsswasser vermischte Flüssigkeit wurde zur Fixirung des etwa darin enthaltenen Quecksilbers mit Schwefelsäure angesäuert und im Dampfbade bis auf 1 Unze evaporirt; sie gab dann mit Salzsäure und Zinnchlorür eine kaum bemerkbare Trübung, die nach einem Zusatz von noch mehr Salzsäure und Erwärmung so unbedeutend blieb, dass sie kaum auf Spuren von vorhandenem Quecksilber schliessen liess.

2) 100 Gran Quecksilberchlorid und 100 Gran Salmiak wurden nach Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe in 1200 Gran destillirten Wassers aufgelöst und die Präcipitation mit einer Auflösung von reinem kohlens. Natron in dem Verhältniss von 1 Th. kryst. kohlens. Natron und 4 Th. dest. W. vorgenommen. Es wurden von dieser Auflösung 960 Gran, also 192 Gran kryst. kohlens. Natron verbraucht. Beim Zusatz der letzten Tropfen der Natronlösung entstand kein Niederschlag mehr, es zeigte sich aber auch keine gelbe Färbung des Niederschlags, sondern es war nur der Geruch vom entweichenden Ammoniak bemerkbar. Der auf einem Filtrum gesammelte und wohl ausgesüsste, rein weisse Niederschlag hatte nach dem vollständigen Trocknen ein Gewicht von 104 Gran und schmolz, im Platinlöffel erhitzt, zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die sich bei weiterer Erhitzung unter Blasenwerfen vollständig verflüchtigte. Als die abfiltrirte und mit dem Aussüsswasser vermischte Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert wurde, entwich Kohlensäure. Die stark angesäuerte Flüssigkeit bis auf 1 Unze im Dampfbade evaporirt, gab, mit Salzsäure, Zinnchlorür u. s. w. behandelt sogleich eine starke Trübung zu erkennen, die bei fernerem Zusatz von Salzsäure sich schwärzte und in einen Niederschlag überging, der nochmals mit Salzsäure gekocht, ein Quecksilberkügelchen von 1,5 Gran Gewicht bildete.

3) Es wurde der Versuch 2 wiederholt mit dem Unterschiede, dass kohlens. Natron allmälig in grösserer Menge der Auflösung von 100 Gran Quecksilberchlorid und eben so viel Salmiak zugesetzt wurde. Nachdem 200 Gran kohlens. Natron verbraucht waren, trat der Geruch nach Ammoniak

sehr deutlich hervor und vermehrte sich noch bei dem weitern Zusatz des kohlens. Natrons, die gelbe Färbung des Niederschlags aber erfolgte selbst dann noch nicht, als bereits 480 Gran kohlens. Natron zugemischt waren. Da nun auch später, als immer mehr und mehr kohlens. Natronlösung in die Flüssigkeit getröpfelt wurde, die gelbe Färbung des Niederschlags sich noch immer nicht zeigen wollte, so wurde, als 960 Gran kohlens. Natron verwendet waren, der Niederschlag, der seine blendend weisse Farbe jetzt in eine weniger weisse verändert hatte, auf einem Filtrum gesammelt, und hier erst zeigte sich, aber auch erst nach dem Aussüssen mit Wasser, die gelbe Färbung auf der Oberfläche, die durch Auswaschen mit Salmiakwasser wieder verschwand. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit roch stark nach Ammoniak. *(Arch. der Pharm. XXI. p.* 147—156.*)*

Chemische Untersuchung des *Smegma praeputii*, von Stickel.

Diese Untersuchung giebt das, obgleich der Käsestoffgehalt dieser Substanz leicht vermuthet werden konnte, etwas unerwartete Resultat, dass das Smegma eine der Milch sehr analoge Zusammensetzung besitze.

Frisches Smegma ist ein gelblich-weisser Stoff, der mit den Fingern zerrieben sich fettig anfühlt und an Consistenz der Käsematte völlig gleicht. Der Geruch ist eigenthümlich durchdringend stark; zwischen die Zähne gebracht, entsteht ein Gefühl, wie wenn man geronnenes Eiweiss kaut, übrigens völlig geschmacklos. Das spec. Gew. desselben ist 0,870 — 0,929. — Ueberlässt man das Smegma in einer Glasröhre einige Tage sich selbst, so geht es rasch in Fäulniss über und bedeckt sich mit langhaarigem Schimmel. Es verliert hierdurch seine Eigenthümlichkeiten so schnell, dass es für chemische Untersuchungen ein grosser Unterschied ist, ob man es mit frischem oder altem zu thun gehabt hat. Das frische zeigt eine Einwirkung auf Curcumäpapier nicht; Lackmus wird dagegen fast immer geröthet.

Der Gang der chemischen Untersuchung und deren Resultate waren folgende:

Frisches Smegma mit kaltem destillirten Wasser geschüttelt, schwimmt anfangs in diesem, setzt sich aber nach kurzer Zeit zu Boden. Das überstehende Wasserhelle durch ein Leinwandläppchen abgegossen und bis zum Sieden erhitzt, schied thierisches Eiweiss nicht aus; auch brachten Aetzkali, Gallustinctur, Quecksilberchlorid und Alkohol eine bemerkenswerthe Erscheinung nicht hervor. Nur essigsaures Bleioxyd gab einen, in Essigs. leicht löslichen, und salpeters. Quecksilberoxydul einen kaum merklichen Niederschlag.

Smegma mit destillirtem Wasser gekocht, lagerte auf der Oberfläche des Wassers fettige Tropfen ab, die aber nach dem Erkalten wieder zu Boden fielen. Die abgegossene wasserhelle Flüssigkeit verhielt sich gegen Reagentien wie obige, ausgenommen dass Alkohol geringe Trübung bewirkt.

Mit Wasser verdünntes Smegma in einem Glasretörtchen der Destillation unterworfen, gab ein geruch- und geschmackloses Produkt, das blos mit essigsaurem Bleioxyd einen in Salpetersäure löslichen Niederschlag hervorbrachte.

Kalter Alkohol, der mit Smegma in Berührung gesetzt, abfiltrirt und durch Verdampfung concentrirt worden war, reagirte auffallend sauer und gab mit Quecksilberchlorid, Gallustinctur, Chlorbaryum, salpeters. Silberoxyd keine Trübung; mit essigs. Kalk dagegen einen starken Niederschlag. Ausserdem hatte er den durchdringenden Geruch des Smegma im hohen Grade. Indessen theilte sich dieser noch, so wie auch freie Säure, dem auf den Rückstand gebrachten und bis zum Sieden erhitzten Alkohol mit. Zudem hatte dieser erhitzte Alkohol eine nicht unbedeutende Menge Fett aufgenommen, das sich beim Erkalten mit gelblicher Farbe ablagerte.

Bemerkenswerth ist noch, dass, wenn Smegma mit Weingeist geschüttelt und das Filtrat mit wenig Essigsäure vermischt wurde, Trübung entstand, und dass sich beim Verdampfen dieser Flüss. Häutchen bildeten.

Der Aether wirkt schnell auf das Smegma ein, erweicht es breiartig und zieht Fett aus, das sich durch Alkalien nicht verseifen lässt.

Der Rückstand, welcher nach der Anwendung von Wasser, Alkohol und Aether geblieben, wurde durch Aetzammoniak nicht angegriffen. Aetzkali löste ihn dagegen durch Kochen auf und bezeichnet so die Natur des Fibrin. Durch Salpetersäure wurde er gelb, durch concentrirte Schwefels. braunroth gefärbt.

In eine Glasröhre gebrachtes Smegma, mittels des Löthrohrs erhitzt, entwickelte die beim Verbrennen thierischer Stoffe bekannten übelriechenden Gasarten, und zeigte ausser der Bildung von Wassertröpfchen nichts Besonderes. Die Asche lieferte milchs. Ammoniak, phosphors. Kalk mit Spuren von Chlornatrium und schwefels. Natron.

Als Resultat tritt nun hervor, dass das *Smegma praeputii* folgende Bestandtheile enthält: Wasser, thierisches Gummi, Fett, eigenthümliches Geruchsprincip, dem Alkohol sich mittheilend, Milchsäure, Käsestoff, Fibrin, milchsaures Ammoniak, phosphorsauren Kalk, Chlornatrium, schwefels. Natron. — Das Smegma erscheint demnach als vollkommnes Analogon der Milch. *(Arch. der Pharm. XXI. p.* 203—213.*)*

Beiträge zu Kenntniss des äth. Senföls und seiner Verbindungen, von Loewig und Weidmann.

Die Verf. fanden zunächst, dass das Senföl sauerstofffrei sei; es besteht nämlich aus:

C	49,29	8 =	611,48	48,81
H	5,21	10 =	62,39	4,98
N	14,45	2 =	177,04	14,12
S	32,07	2 =	402,33	32,09
	101,02		1253,24	100,00

Das von Aschoff beschriebene Senfölammoniak soll mit salpeters. Silber eine Verbindung geben, welche bei Zersetzung durch Schwefelwasserstoffgas Salpeters. und Senföl liefert. Der Verf. fand darüber Folgendes:

Wird salpeters. Silberoxyd zu einer concentrirten Lösung von Senföl-ammoniak gesetzt, so entsteht ein weisser, voluminöser, krystallinischer N. Mehrere Male mit Wasser ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet, besitzt er eine grünlich-weisse Farbe; nur die Stellen, welche längere Zeit dem Lichte ausgesetzt waren, sind dunkler gefärbt. Im getrockneten Zustande wird er vom Lichte nur unbedeutend verändert. In lauwarmem W. ist er unverändert löslich und kann durch Abkühlen wieder erhalten werden. Heisses und besonders kochendes Wasser bewirkt eine Zersetzung; es scheidet sich Schwefelsilber aus, während eine neue Verbindung gebildet wird, welche bis jetzt noch nicht untersucht ist.

Wird die in Wasser vertheilte Verbindung durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so enthält die vom Schwefelsilber getrennte Flüssigkeit Salpetersäure und Senfölammoniak aufgelöst. Wird die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron gesättigt und dann abgedampft, so bleibt ein salzartiger Rückstand, aus welchem Aether unverändertes Senfölammoniak auszieht. Wird jedoch die saure Flüssigkeit ohne vorhergegangene Neutralisation abgedampft, so bleibt eine gelbliche, zerfliessliche Masse zurück, welche durch zersetzende Wirkung der Salpetersäure auf das Senfölammoniak entstanden ist.

Die Zusammensetzung der Silberverbindung ist übrigens folgende:

C	16,57	16,32	8	17,25
H	2,67		16	2,82
O	17,37		6	16,91
N	15,19		6	15,33
S	11,62	10,27	2	11,32
Ag	36,58	35,86	1	36,35
				100,00

also $Ag\ O,\ N_2\ O_5 + N_4\ C_8\ H_{16}\ S_2$.

Verhalten des Senföls zu Salpetersäure. Wird Senföl mit einer mässig starken Salpetersäure zusammengebracht, so tritt nach einiger Zeit eine starke Erwärmung ein; es beginnt eine lebhafte Entwickelung von salpetriger Säure und von Stickstoffoxydgas, so dass der Apparat abgekühlt werden muss. Bei der ersten Einwirkung färbt sich das Oel hellgrün, später wird es rothgelb und dick, und wenn die Einwirkung längere Zeit gedauert hat, so verschwindet dasselbe gänzlich. Ueber einer gelblichen Flüss. schwimmt eine schwefelgelbe, poröse, harzige Substanz. Bei fortdauernder Einwirkung der Säure, unter Mitwirkung der Wärme, verschwindet zuletzt auch diese harzige Masse, und es bleibt blos eine gelbe Auflösung zurück.

Um das gelbe Harz (Nitrosinapylharz) zu erhalten, muss die Einwirkung der Salpetersäure unterbrochen werden, so wie das Oel vollständig verschwunden ist. Die poröse Masse wird von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser gewaschen. Im Wasserbade schmilzt sie anfangs zu einer dunkelgelben Masse; nach und nach aber wird sie fest und ist dann nach dem Erkalten ganz spröde. In Wasser und Weingeist ist sie ganz unlöslich und nur schwierig löslich in Aether. In höherer Temperatur schmilzt sie und zersetzt sich zuletzt. Verdünntes Kali, Ammoniak und Baryt zersetzen diese Verbindung; ein Theil löst sich in den Basen mit rothgelber Farbe auf. Säuren schlagen aus dieser Auflösung gelbe Flocken nieder. Der Rückstand wird von den Basen nicht mehr angegriffen, ausgenommen von concentrirter Kalilauge, welche denselben bei längerem Kochen ebenfalls löst.

Die Analyse dieses Harzes gab folgende Resultate:

N	23,56	4	22,45
C	36,65	8	37,07
H	3,12	8	3,02
O	20,63	$3\frac{2}{3}$	21,21
S	16,04	$1\frac{1}{3}$	16,25
	100,00		100,00

Wird die gelbe Flüssigkeit, welche zurückbleibt, wenn das Senföl vollständig durch Salpetersäure oxydirt wird, im Wasserbade verdampft, so bleibt eine gelbe ölige Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten eine grosse Menge Kleesäure absetzt, welche mit einer sauren Flüssigkeit, bestehend aus Schwefelsäure und einer neuen Säure (Nitrosinapylsäure), umgeben ist. Diese neue Säure bildet sich nur in geringer Menge und scheint durch Salpetersäure nach und nach in Kleesäure verwandelt zu werden. Man darf daher bei ihrer Bereitung keinen grossen Ueberschuss von Salpetersäure anwenden. Um sie rein zu erhalten, wird die saure Flüssigkeit, welche nach Entfernung der Salpetersäure zurückbleibt, von der Kleesäure abgegossen, die

letztere mehrere Male mit reinem kalten Wasser abgewaschen und mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Die vom schwefelsauren und kleesauren Baryt getrennte Flüssigkeit wird vorsichtig durch Schwefelsäure gefällt und die vom schwefelsauren Baryt getrennte Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdunstet.

Wird die Auflösung dieser Säure so weit abgedampft, dass eine ölige Flüssigkeit zurückbleibt, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer gelben wachsähnlichen Masse, welche leicht schmilzt und sich mit gelber Farbe wieder vollständig in Wasser löst. Wird das Abdampfen aber weiter fortgesetzt, so bleibt eine gelbe, im Wasserbade nicht mehr schmelzbare Masse zurück, welche sich in Wasser nicht mehr vollständig auflöst, sondern einen unbedeutenden Rückstand hinterlässt.

In Aether und Weingeist ist die Säure unlöslich. Ihre wässerige Auflösung reagirt stark sauer. Kali giebt mit derselben eine gelbe Lösung. Ist Ueberschuss von Kali vorhanden und wird die Lösung längere Zeit gekocht, so entwickelt sich Ammoniak. Das Barytsalz kann nicht krystallisirt erhalten werden, und es bleibt, wenn seine wässrige Lösung auf dem Wasserbade verdunstet wird, als eine rothgelbe, glänzende, spröde Masse zurück, welche beim Reiben ein gelbes Pulver liefert. In Wasser ist es mit gelber Farbe löslich, hingegen unlöslich in Weingeist und Aether. Lässt man es längere Zeit im Wasserbade, so bleiben beim Auflösen einige Spuren eines rothen Pulvers zurück. In einer höheren Temperatur zersetzt es sich, und die Zersetzung pflanzt sich von dem Punkte aus, bei dem sie beginnt, plötzlich durch die ganze Masse hindurch fort; dabei rollt sich das Salz zusammen wie Papier, welches in Salpeterlösung getaucht war.

Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

	1.	2.		Berechnet.
N	16,16		4	14,51
C	18,23	18,37	6	18,80
H	1,66		6	1,53
O			$5\frac{2}{3}$	23,22
S	2,74	2,36	$\frac{1}{3}$	2,75
BaO	39,25	38,63	1	39,19
				100,00

Die Auflösung des Barytsalzes giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag, welcher in kaltem Wasser schwierig, aber leichter in kochendem löslich ist. Die im Wasserbade getrocknete Bleiverbindung gab bei der Analyse folgendes Resultat:

N		4	12,31
C	15,93	6	15,95
H	1,65	6	1,30
O		$5\frac{2}{3}$	19,92
S		$\frac{1}{3}$	2,29
PbO		1	48,23
			100,00

Mit salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt das Barytsalz ebenfalls gelbe Niederschläge. Sublimat und Eisenoxydsalze bewirken keine Reaction. (*Journ. f. prakt. Chem. p.* 218—228.)

Ueber blaues Titanoxyd und seine Bildung auf trocknem Wege, von Kersten.

Der Verf. zeigt, dass die blaue Färbung der Titansäurelösung durch wasserzersetzende Metalle wahrscheinlich von der Existenz einer niedrigern Oxydationsstufe des Titans abhänge, die sich auch auf folgende Weisen erhalten lässt:

1) Wenn man Zinkdämpfe über weissglühende Titansäure leitet. Diese nimmt hierbei eine schmutzig blaue Farbe an, wird aber wieder weiss, wenn man Sauerstoffgas in hoher Temperatur darüber leitet.

2) Dadurch, dass man metallisches Zink (oder Zinkoxyd mit Kohlenpulver gemengt) in einen Porcellantiegel bringt, dasselbe mit Titansäure oder titansäurehaltigen Erdensilicaten bedeckt, und den Tiegel sodann gut verschlossen einer mehrstündigen Weissglühhitze aussetzt. Hierdurch werden lavendelblaue geschmolzene Massen erhalten.

3) Durch Schmelzung mancher titansäurehaltiger Verbindungen, namentlich titansäurehaltiger Kalk- und Thonerdesilicate in Berührung mit Frisch- oder Roheisen, bei Abschluss der Luft, in Weissglühhitze.

4) Durch ähnliche Behandlung der genannten titansäurehaltigen Silicate mit metallischem Zinn. Ein kleiner Zusatz von Kohlenpulver scheint die Bildung der blauen Gläser zu befördern.

5) Endlich wird die Titansäure, unter gewissen Umständen, durch Wasserstoffgas zu blauem Titanoxyd reducirt. Trägt man möglichst fein zerriebene Titansäure in eine überwiegende Menge in einem Porcellan- oder Platintiegel schmelzenden „sauren“ phosphorsauren Natrons, so löst sie sich darin ziemlich leicht bei mässiger Hitze auf, und es resultirt eine durchscheinende weisse Salzmasse. — Wird diese Masse in einer Kugelröhre von strengflüssigem Glase möglichst stark erhitzt, und über dieselbe durch Chlor-

calcium getrocknetes Wasserstoffgas geleitet, so nimmt die Masse anfänglich auf der Oberfläche eine schöne lavendelblaue Farbe an. Digerirt man dann den Inhalt der Kugelröhre mit Wasser, so löst sich das phosphorsaure Salz, unter Zurücklassung von blauem Titanoxyd, auf. Dasselbe wurde zwei Monate mit Wasser in Berührung gelassen, ohne dass es hierbei seine blaue Farbe veränderte oder verlor. Das auf diese Weise dargestellte Titanoxyd ist an der Luft beständig, verwandelt sich aber bei dem Glühen unter Zutritt der Luft und in Sauerstoffgas in Titansäure. Von Chlorwasserstoffsäure wird diese blaue Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur nicht zerlegt; beim Erwärmen mit dieser Säure verliert sie aber ihre Farbe und verwandelt sich in Titansäure. Aus der farblosen Auflösung wird diese Säure durch Zink, Zinn und Eisen wiederum zu blauem Oxyd reducirt.

6) Wird auf den Boden eines Porcellantiegels gereinigtes Zink gebracht, dasselbe sodann mit einem Gemenge von Titansäure und saurem phosphorsauren Natron bedeckt, oder, besser noch, mit der durch Zusammenschmelzen dieser Substanzen erhaltenen Salzmasse, und der Tiegel hierauf mehrere Stunden stark erhitzt, so erhält man blaue, bisweilen violette Salzmassen, welche sich, mit Zurücklassung des blauen Körpers und des Antheils Zinkoxyd, welcher sich nicht in dem phosphorsauren Alkali aufgelöst hatte, in Wasser auflösen.

7) Aehnliche Resultate werden erhalten, wenn statt Zink, Zinn oder Eisen angewendet werden. Nach den beiden letztgenannten Verfahrungsarten bekommt man indessen das blaue Titanoxyd weniger rein, und von keiner so schönen blauen Farbe, als durch die Reduction der Titansäure mittels Wasserstoffgas. — Es gelang übrigens dem Verf., nicht allein durch Zusammenschmelzen von Kieselerde, Kalkerde, Thonerde, Titansäure und Eisen, — sämmtlich chemisch rein — blaugefärbte Erdengläser zu erzeugen, welche manchen blauen Hohofenschlacken täuschend ähnlich sind, sondern auch aus den genannten Erden in Verbindung mit Titansäure und eisenfreiem Zink oder chemisch reinem Zinn. Hiernach scheint die blaue Färbung mancher Eisenschlacken von Titanoxyd abzuhängen.* *(Pogg. Ann. XLIX. p. 229—233.)*

Neue Untersuchungen über die Ochsengalle, von Berzelius.

Diese Arbeit wurde hervorgerufen durch die bekannten Versuche von Demarçay (Centralbl. 1838. S. 575), welche wieder auf die ursprüngliche

---

* Nach einer Bemerkung Poggendorffs hat Berthier in seinen *Notices chimiques* (*Paris* 1839) *p.* 341 schon in Bezug auf die blauen Hohofenschlacken von Alais das Titan als färbendes Princip angegeben. *Die Red.*

Idee von der seifenartigen Natur der Galle zu führen scheinen, übrigens aber die grosse Zersetzbarkeit und Veränderlichkeit mancher Gallenbestandtheile darthun und demnach künftigen Untersuchungen grosse Vorsicht des Verfahrens zur Pflicht machen, damit man endlich unterscheiden könne, was Educt und was Product sei. Diese letztere Unterscheidung wo möglich zu bewirken ist nun die Absicht dieser neuesten Untersuchungen von BERZELIUS, welche indessen nach B's eigner Angabe noch nicht als völlig beendigt angesehen werden sollen. Das bis jetzt Vorliegende führt, was die Beurtheilung der Resultate DEMARÇAY's und die Aufstellung eines allgemeinen Bildes von der Zusammensetzung der Galle anlangt, zu folgenden Resultaten:

Die Ochsengalle besteht aus: 1) Bilin — dem GMELIN'schen Gallenzucker in reinster Gestalt. Dieser Stoff krystallisirt nicht; dass ihn GMELIN krystallisirt erhielt, beruht auf einer Beimischung von essigs. Natron. Das Bilin zersetzt sich sehr leicht, unter dem Einflusse von Säuren giebt es Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysin, Zersetzungsprodukte, welche, in variablen Verhältnissen gemengt, das sogenannte Gallenharz, DEMARÇAY's *acide choloïdique*, darstellen. Die Fellinsäure verbindet sich in mehrern Verhältnissen mit unzersetztem Bilin. Die eine, schon in der Galle vorhandene Verbindung — Bilifellinsäure —, entspricht genau DEMARÇAY's *acide cholélique*, nur enthielt letztere noch Antheile jener andern Stoffe des Gallenharzes. THÉNARDS Gallenharz enthält Bilifellins., Cholins. und fette Säuren, nebst grünem Farbstoff; sein Picromel ist dasselbe, nur ohne Farbstoff. Schon GMELIN zog aus THÉNARDS Gallenharz Bilin aus. Neben den genannten Stoffen entsteht bei Einwirkung der Säuren auf das Bilin (und die Bilifellinsäure, daher auch Gallenzucker, Picromel und Gallenharz) noch Ammoniak und Taurin, in Bezug auf welches die Angaben von GMELIN und DEMARÇAY ganz bestätigt werden. — Alkalien verwandeln das Bilin in Cholsäure, über welche ebenfalls die Angaben von GMELIN und DEMARÇAY Bestätigung finden. D's Cholsäure enthält noch fette Säuren, etwas Fellins., Cholins. u. s. w., da sie nicht aus reinem Bilin dargestellt ist. — Von allen diesen Zersetzungsprodukten des Bilins finden sich wahrscheinlich mehrere schon in der Galle selbst, jedenfalls aber Bilifellins., Cholins. und Dyslysin. Das Bilin und die erwähnten Säuren sind zum Theil an Natron gebunden; übrigens aber ist das Bilin an sich ein völlig neutraler Stoff. — Durch freiwillige Zersetzung entstehen in alter Galle zwei neue Säuren, Cholans. und Fellans., von denen es ungewiss ist, ob sie auch in der frischen Galle vorkommen. — 2) Biliverdin, Gallengrün, dem Chlorophyll identisch. — 3) Bilifulvin, ein gelber Farbstoff. (In der Galle fleischfressender Thiere scheinen diese Farbstoffe nicht, oder wenigstens nur in Verbindung mit einem andern vor-

zukommen. In GMELINS bekannter Untersuchung eines Ochsengallensteins kommt eine gelbe Substanz vor, welche von beiden erwähnten verschieden ist.) 4) Gallenschleim, worin bekanntlich GMELIN Käsestoff und Speichelstoff, wegen einiger übereinstimmender Reactionen annahm. 5) Fleischextract. 6) Oelsäure, Margarinsäure (in Verbindung mit Kali, Natron, Ammoniak), Serolin, Cholesterin, phosphorhaltiges Fett. 7) Salze: Kochsalz, phosphors., milchs. Natron, phosphors. Kalk und alkalische Salze der fetten Säuren, vielleicht der Cholsäure, der Bilifellinsäure und des Bilins. — GMELINS Gliadin scheint Dyslysin gewesen zu sein.

Wir gehen nun zu Beschreibung der *sub* 1 — 3 erwähnten Stoffe über; die übrigen sind von BERZELIUS nicht von Neuem untersucht worden.

I. Bilin und Zersetzungsprodukte. Die Ochsengalle wird im Wasserbade oder im leeren Raum über Schwefelsäure verdunstet, indem zuletzt die Temperatur in dem leeren Raum auf + 100° bis + 110° steigen muss, damit die Masse so trocken wird, dass sie zu Pulver gerieben werden kann. Dann wird sie mit wasserfreiem Aether übergossen. Ist der Aether wasserhaltig, so nimmt die Galle das Wasser auf und fliesst zusammen. Der Aether zieht alles Fett aus, welches nicht mit Alkali zu Seife verbunden ist. Das mit Aether zwei bis drei Mal digerirte Pulver wird darauf in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher Schleim, Kochsalz und andere in Alkohol unlösliche Salze und Thierstoffe zurücklässt, dagegen eine Verbindung des bittern Bestandtheils der Galle mit Alkali, ölsaures und margarinsaures Alkali, den Farbstoff der Galle in einer ähnlichen Verbindung, u. s. w., auflöst. Die erhaltene Lösung wird filtrirt und das Ungelöste zuerst mit wasserfreiem Alkohol gewaschen, der dann der filtrirten Lösung zugefügt wird, und darauf mit Alkohol von 0,85, welcher gewisse Stoffe daraus auflöst, und der für sich genommen wird. Die Lösung in wasserfreiem Alkohol wird nun in kleinen Portionen und unter Umschütteln mit einer Lösung von Chlorbaryum in Wasser vermischt, so lange noch ein dunkelgrüner Niederschlag gebildet wird, den man abfiltrirt und mit Alkohol, der jedoch nicht wasserfrei zu sein braucht, abwäscht. Zu der filtrirten Lösung tropft man dann Barytwasser. Der Niederschlag, welcher dadurch gebildet wird, ist anfänglich dunkelgrau, färbt sich aber nach einigen Augenblicken grün. Das Barytwasser wird so lange zugesetzt, als die Lösung noch dadurch getrübt wird. Der Niederschlag wird bald nicht mehr grün, sondern erst braungelb, und zuletzt nur gelblich, worauf die Lösung ihre Farbe grösstentheils verloren hat, und sich nur noch ins Gelbe zieht. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Alkohol von 0,84 ausgewaschen. Der

erste Niederschlag mit Chlorbaryum enthält Biliverdin, verbunden mit Baryterde. Der andere, oder der Niederschlag mit Barytwasser, enthält neben dem Biliverdin einen rothgelben Farbstoff, das Bilifulvin, einen extractähnlichen Stoff und Margarinsäure.

Die spirituöse Flüssigkeit enthält nun freie Baryterde, die mit Kohlensäuregas ausgefällt wird, wobei die gefällte kohlensaure Baryterde noch ein wenig von der Farbe der Flüssigkeit mitnimmt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und zur Trockne verdunstet, was man im luftleeren Raume beendet, so dass die Masse so trocken wird, dass sie springt und hart wird. Dann wird sie wieder in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher neu gebildetes Kochsalz und Chlorbarium zurücklässt. Die Lösung wird filtrirt und darauf mit Schwefelsäure, vorher mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser und darauf mit Alkohol verdünnt, vermischt. Die Säure wird in kleinen Mengen nach einander zugesetzt, so lange sie noch eine in der Flüssigkeit aufgelöste Basis (Natron, Baryterde, Ammoniak als schwefelsaures Salz) fällt. Wenn in der geklärten Flüssigkeit ein paar Tropfen Säure keine Trübung oder keinen Absatz auf der innern Seite des Glases nach ein paar Stunden mehr bewirken, wird die Flüssigkeit von dem gefällten Salze abfiltrirt, dieses mit wasserfreiem Alkohol abgewaschen, das Durchgegangene in eine Retorte gebracht, mit frisch gefälltem, wohl ausgewaschenem und noch feuchtem kohlensauren Bleioxyd vermischt, und, nach Anfügung einer tubulirten Retorte, deren Tubulus nicht vollkommen verschlossen wird, destillirt. Das kohlens. Bleioxyd verbindet sich mit der Schwefelsäure, zum Theil auch mit den fetten Säuren. Wenn der Alkohol grösstentheils übergegangen ist, wird die Destillation unterbrochen. Die blassgelbe Flüssigkeit wird von dem Bleiniederschlag abfiltrirt. Sie enthält jetzt Bleioxyd aufgelöst, welches mit Schwefelwasserstoff gefällt wird. Das gefällte Schwefelblei wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und die Flüssigkeit darauf im Wasserbade zur Trockne verdunstet.

Man bekommt nun eine gelbliche, klare, in trockner Gestalt gesprungene Masse, die am besten im luftleeren Raume bis + 100° bis + 110° erhitzt wird, wobei sie unter Aufblähen ihr rückständiges Wasser verliert und dann eine weisse, blasige und aufgeschwollene Masse zurücklässt, die man schnell pulverisirt und mit ein wenig wasserfreiem Aether behandelt, der in kleinen Portionen zu wiederholten Malen aufgegossen und nach eine Weile fortgesetzter Einwirkung wieder abgegossen wird. Der Aether zieht jetzt die freigemachten fetten Säuren aus und ein wenig von einem Bestandtheil in der Masse, dessen weiter unten näher erwähnt ist. Das zurückgebliebene Pulver wird im leeren Raume über Schwefelsäure von anhängendem Aether befreit, worauf es Bilifellinsäure darstellt, so rein, wie sie erhalten

werden kann. Diese ist es, welche B. früher Gallenstoff nannte, der aber damals zugleich Baryterde enthielt.

Sie hat folgende Eigenschaften: Geruchlos, schmeckt bitter wie Galle, kann bedeutend über + 100° erhitzt werden, ohne andere Veränderungen zu zeigen, als ein wenig Aufblähen, wenn etwas Wasser darin zurückgeblieben ist. Bei stärkerer Erhitzung wird sie braun, bläht sich auf, wird halbflüssig, entzündet sich und brennt mit russender, harzähnlicher Flamme, wobei eine aufgeschwollene Kohle zurückbleibt, die dann ohne Rückstand verbrennt. Bei der trocknen Destillation liefert sie ammoniakalische Produkte. In der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und backt zusammen, ohne zu zerfliessen. In Wasser und Alkohol löst sie sich leicht und nach allen Verhältnissen; beim Verdunsten dieser Lösungen bleibt sie blassgelb und durchsichtig zurück und bekommt Sprünge beim Trocknen. Bisweilen wird sie fast farblos erhalten. Sie ist unlöslich in Aether, röthet Lackmuspapier. Wenn die Lösung in Wasser erhitzt wird, so opalisirt sie, und erhitzt man die opalisirende Flüssigkeit, so wird sie noch trüber, ohne dass etwas niederfällt oder abgeschieden wird. Beim Erkalten wird sie wieder weniger trübe. Nach Verlauf von ein paar Wochen hat sie einen geringen weissen Niederschlag abgesetzt, welcher dicht am Boden liegt, ohne jedoch sich zu klären. Sie verbindet sich mit Salzbasen und treibt Kohlensäure aus. Sie giebt, wenn kohlensaure Basen angewandt werden, lösliche Salze mit Alkalien, Erden und Metalloxyden, die alle bitter schmecken, nach dem Eintrocknen extractähnlich werden, und von wasserfreiem Alkohol, aber nicht von Aether, aufgelöst werden. Das Silberoxydsalz schmeckt zugleich nach Galle und einem Silbersalz, es wird beim Verdunsten, auch im luftleeren Raum, purpurfarben und am Ende beinahe schwarz. Wasser löst es mit Purpurfarbe und Zurücklassung einer dunkelbraunen Substanz auf. Alkohol löst es mit grösserem Rückstand auf, und die Lösung ist blassgelb, schmeckt aber nach Silber. — Die Verbindungen mit Alkalien werden aus ihrer Lösung in Wasser durch die Hydrate oder Carbonate der Basen, wenn man diese in hinreichender Menge darin auflöst, gefällt. Die Flüssigkeit enthält dann nichts mehr von der Galle aufgelöst. Das Abgeschiedene bildet einen dicken Syrup.

Wenn dieser Körper, in Wasser aufgelöst, mit fein geschlämmtem Bleioxyd, welches man allmälig in kleinen Portionen zusetzt, digerirt wird, so backt das Oxyd innerhalb weniger Augenblicke zu einer pflasterähnlichen Masse zusammen, die das Meiste von dem hinzugemischten Oxyde vor aller weiteren Einwirkung schützt. Man fährt mit dem Zusetzen des Bleioxyds und dem Digeriren fort, so lange eine pflasterähnliche Masse gebildet wird, filtrirt dann, verdunstet die klare, schwach gelbliche Lösung im Wasserbade

zur Trockne und giesst, wenn sie sehr trocken geworden und gesprungen ist, wasserfreien Alkohol darauf, welcher sie auflöst mit Zurücklassung eines sehr geringen weissen oder gelbweissen, bleihaltigen Rückstandes, den man abfiltrirt, aber nicht mit neuem Alkohol abwäscht, weil er darin nicht ganz unlöslich ist. Jetzt hat man eine Lösung in Alkohol, die sich sehr wenig ins Gelbe zieht, und welche, wenn von dem bleihaltigen Rückstand nichts mit in die Lösung übergegangen ist, weder Bleioxyd noch eine andere Basis enthält, wenn sie durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt und durch Schwefelsäure nicht getrübt wird. Gewöhnlich scheidet Schwefelwasserstoff eine Spur Blei ab; ist aber der Versuch mit aller Sorgfalt gemacht, so findet dies nicht statt. Diese Lösung schmeckt bitter wie Galle, verändert die Farbe auf Lackmuspapier nicht, auch dann nicht, wenn das Papier nach dem Wegdunsten des Alkohols mit Wasser befeuchtet wird. Sie ist also völlig neutral. Enthielt sie aber eine Spur von Blei, so bemerkt man nach dessen Abscheidung eine Spur von saurer Reaction auf Lackmuspapier. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, lässt sie einen klaren, durchscheinenden, in kleinerer Masse fast ganz farblosen Körper, das Bilin.

Dieses hat folgende Eigenschaften: Es bildet eine klare, schwach gelbliche oder farblose, weiche Masse, ist ohne Geruch und von bitterem Geschmack, welcher auf der Spitze der Zunge schwächer als auf der Wurzel der Zunge und hinten im Schlunde bemerkt wird, und welcher in dieser Beziehung an den süsslich bitteren Stoff aus *Abrus precatorius* erinnert. Der Geschmack hat zugleich etwas unbestimmt Süssliches, was aber von verschiedenen Personen ungleich beurtheilt wird. In einer Temperatur etwas über + 100° bläht es sich auf wie Bilifillins., und verhält sich dieser beim Glühen und der trocknen Destillation gleich. In Wasser ist es nach allen Verhältnissen löslich, und seine syrupdicke Lösung kann in allen Verhältnissen ohne Fällung mit Wasser vermischt werden. Wird die Lösung im Wasserbade verdunstet, so riecht sie nach starker Concentrirung nach gekochtem Leim, aber nicht im Geringsten nach Galle. Das Bilin ist nach allen Verhältnissen löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether, und wird durch diesen aus seiner Lösung in Alkohol in Gestalt eines Magma's gefällt. Es ist identisch mit Gmelin's Gallenzucker, aber unter keiner Bedingung hat es die Eigenschaft, irgend etwas Krystallinisches zu bilden, was in Gmelin's Versuchen dem eingemischten essigsauren Natron angehört.

(Beschluss folgt.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

4. April 1840. № 14.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Neue Untersuchungen über die Ochsengalle, von Berzelius. (Beschluss.)

Kl. Mitth. Reagens auf Essigsäure.

Neue Untersuchungen über die Ochsengalle, von Berzelius.

(Beschluss.)

Das Bilin besitzt eine so grosse Neigung, metamorphosirt zu werden und einen sauren Körper zu bilden, dass schon dasjenige, welches nach Verdunstung des Alkohols im luftleeren Raum zurückbleibt, auf Lackmuspapier sauer reagirt, und nach Auflösung in Wasser mit Bleiessig oder mit ein wenig freiem Bleioxyd eine geringe Portion von der vorhin bemerkten pflasterähnlichen Verbindung liefert, was in noch viel höherem Grade geschieht, wenn seine Lösung in Wasser im Wasserbade verdunstet wird.

Seine Auflösung in Wasser wird nicht durch Säuren gefällt, selbst nicht durch Eichengerbsäure, auch nicht durch Chlorgas, wie lange dieses auch durch dieselbe geleitet wird (sobald sich nämlich keine Salzsäure bildet und nicht erwärmt wird), nicht durch Alkalien, Erd- und Metallsalze. Wird sie aber mit vielem Alkalihydrat oder kohlensaurem Alkali vermischt, so scheidet sich eine, in der alkalischen Flüssigkeit unlösliche, halbflüssige Verbindung von Alkali mit Bilin ab. Daraus folgt also, dass das Bilin zu Basen und Oxyden im Allgemeinen Verwandtschaft hat, dass aber durch die Löslichkeit der Verbindungen in Wasser die Reactionen ausbleiben.

Die Neigung des Bilins, metamorphosirt zu werden, wird ausserordentlich durch Säuren beschleunigt, wenn ihre Wirkung zugleich durch Wärme unterstützt wird. Die Mineralsäuren übertreffen in dieser Beziehung die Pflanzensäuren bedeutend. Die ersteren metamorphosiren das Bilin vollständig, so dass nichts unverändert übrig bleibt. Die letzteren bewirken nur eine unvollständige Metamorphose, die jedoch viel weiter geht, als die, welche nur

Wasser und Wärme hervorbringen. Die Mineralsäuren fällen die Produkte der Metamorphose grösstentheils aus, die Pflanzensäuren halten sie aufgelöst oder sie verhindern wenigstens nicht ihre Löslichkeit in der Flüssigkeit. Bei dieser Metamorphose zerfällt das Bilin in mehrere Körper.

Wird das Bilin in einer etwas verdünnten Salzsäure aufgelöst und damit eine Weile digerirt, so fällt allmälig ein gelber ölartiger Körper nieder, von dem aus der Flüssigkeit mehr ausgeschieden wird, wenn man sie erkalten lässt. Dieses erste Produkt ist die Folge einer noch unvollendeten Metamorphose; es enthält Bilin chemisch verbunden mit einem der Produkte der Metamorphose, welches gerade der saure Körper ist, der in der vorhin erwähnten pflasterähnlichen Bleiverbindung enthalten ist und zu dessen Beschreibung wir weiter unten wieder zurückkommen werden. Setzt man die Digestion mit der Säure fort, so verändert sich allmälig auch dieser, und die Probe, dass die Metamorphose beendet ist, besteht darin, dass, nach dem Abgiessen der sauren Flüssigkeit und Abspülen des abgesetzten Körpers mit ein wenig kaltem Wasser, lauwarmes Wasser nichts auszieht, was die abgegossene Säure trübt, wenn es dazu gemischt wird. Wenn dies der Fall ist, giesst man die Säure wieder darauf und setzt die Digestion fort, bis dies nicht mehr stattfindet. Man lässt die Flüssigkeit erkalten, giesst sie dann ab, spült den abgesetzten harzähnlichen Stoff mit Wasser ab, was zu der sauren Flüssigkeit gegossen wird, und behandelt den Rückstand noch einige Male mit warmem Wasser, und giesst dies ebenfalls zu der sauren Flüssigkeit, die dann im Wasserbade zur Trockne verdunstet wird. Dieser Rückstand wird ein paar Mal mit Wasser ausgekocht. Die dann im Wasserbade bis zur Trockne verdunstete Lösung lässt eine gelbliche Salzmasse zurück, aus welcher Alkohol von 0,84 Salmiak auflöst, unter Zurücklassung eines weissen Körpers in kleinen Krystallen, die dann in Wasser auflöslich sind und daraus ziemlich leicht wieder regelmässig angeschossen erhalten werden. Dieser Körper ist Taurin.

Der harzähnliche Körper enthält drei andere. Man behandelt ihn mit kaltem Alkohol von 0,84, so lange sich darin noch etwas auflöst. Dabei bleibt ein zusammengebackener harzähnlicher Körper ungelöst zurück, das Dyslysin.

Es löst sich schwierig in kochendem Alkohol, auch wenn es wasserfrei ist. Der Alkohol trübt sich beim Erkalten, setzt langsam, ohne sich zu klären, einen weissen erdigen Niederschlag ab, und lässt nach der freiwilligen Verdunstung einen weissen erdigen Körper zurück, der in Lösungen von kohlensauren Alkalien unlöslich ist.

Die Lösung in Alkohol enthält zwei harzähnliche Säuren, die schwierig von einander vollständig zu trennen sind. Wird sie mit ein wenig kausti-

schem Ammoniak und darauf mit Chlorbaryum versetzt, so entsteht ein N. von dem Barytsalz der einen Säure, welches in Alkohol schwerlöslich ist, während der Barytsalz das anderen Säure darin löslich ist; aber sowohl die Lösung wie der Niederschlag enthalten Einmischungen von dem Barytsalz der anderen Säure. Der Verf. führt es nur als eine Reaction an, durch welche man sich schnell überzeugen kann, dass man es mit mehr als einem Körper zu thun habe. Die Säure des in Alkohol löslichen Salzes ist Fellinsäure, *Acidum fellicum*, und die Säure des unlöslichen Salzes Cholinsäure, *Acidum cholinicum*.

Am besten scheidet man die Säuren auf die Weise, dass man ihre Lösung in Alkohol mit einem mehrfachen Volum Wassers vermischt und einige Stunden in Ruhe lässt, während welcher sich viel von dem Aufgelösten daraus absetzt, ohne jedoch klar zu werden. Die trübe Flüssigkeit wird dann abgegossen und verdunstet. Sie enthält viel Fellinsäure und weniger Cholinsäure aufgelöst. Der Niederschlag, welcher etwas zusammenbackt, enthält mehr Cholinsäure. Er wird mit in Wasser aufgelöstem kohlensauren Ammoniak übergossen, worin sich die Fellinsäure auflöst, während ein saures Ammoniaksalz der Cholinsäure in aufgequollenen Flocken, ähnlich dem aufgeweichten Leim oder dem in Wasser aufgeweichten coagulirten Albumin, zurückbleibt. — Auf gleiche Weise wird der Rückstand behandelt, welcher nach der Verdunstung der mit Wasser vermischten Alkohollösung, bis davon nur noch wenig übrig ist, zurückbleibt. Die abgesetzte Masse ist geschmolzen und verträgt eine fernere Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks. — Man kann auch die Alkohollösung beider Säuren mit kaustischem Ammoniak und wenig Wasser vermischen und dann verdunsten; dann setzt sich das cholinsaure Ammoniak während der Verdunstung in einem Kuchen ab, und das fellinsaure Ammoniak bleibt in der Lösung. Der gefällte Kuchen wird zu Pulver gerieben und ferner mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, um Fellinsäure daraus auszuziehen. Die Lösung des fellinsauren Ammoniaks in Wasser wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Es bleibt eine gelbe, durchscheinende, harte, bittere Masse zurück, die man einige Stunden in W. einweicht, ohne sie umzurühren, wobei sie allmälig erweicht und unter Zurücklassung von weissem, aufgequollenen sauren cholinsauren Ammoniak aufgelöst wird, welches letztere, wenn man umrührte, sich damit zu einer Milch vermischen würde, die durch ein Filter geht, ohne sich zu klären. Die filtrirte Lösung enthält nun sehr wenig Cholinsäure.

Die Fellinsäure erhält man durch Fällen der Lösung mit Salzsäure. Sie scheidet sich dann in weissen Flocken ab, die, wenn sie Bilin oder Fett enthalten, sich allmälig sammeln und zu einem gelben Körper zusammenhaften, welcher fest an dem Glase haftet und trocken hart ist. Im völlig

reinen Zustande backt er nicht zusammen, sondern er stellt einen schneeweissen, flockigen Niederschlag dar, der sich beim Austrocknen weiss und erdig erhält. Die letzten Portionen von Bilin hängen ihm hartnäckig an und werden am besten durch langes Waschen entfernt, indem das Wasser die Bilifellinsäure in weit grösserem Verhältnisse auszieht, als die Fellinsäure. Sie lässt sich leicht pulverisiren, ist geruchlos und schmeckt bitter. Sie schmilzt über + 100° zu einer klaren Masse, die viel Wasser ausgiebt und nach dem Erkalten hart, farblos und durchscheinend ist. Sie bläht sich bei stärkerer Erhitzung auf, entzündet sich und verbrennt wie ein Harz, mit Zurücklassung einer aufgeschwollenen Kohle, die ohne Rückstand verbrennt. Mit Wasser gekocht, schmilzt sie darin zu einer klaren, weissen Masse und löst sich in einer gewissen Quantität in dem Wasser auf, welches trübe ist, ohne etwas abzusetzen, und nach dem Verdunsten die Säure in klaren Tropfen auf dem Gefäss zurücklässt. — Die Lösung in Wasser röthet Lackmuspapier und schmeckt schwach bitter. In Alkohol, auch in verdünntem, ist sie leicht löslich, die Lösung röthet das Lackmuspapier stark und schmeckt rein bitter wie Galle. Beim freiwilligen Verdunsten setzt sie die Säure in Tropfenform ab. Auch von Aether wird sie aufgelöst und zwar mehr als von Wasser, aber weniger als von Alkohol. Beim Verdunsten setzt sie der Aether ebenfalls in Tropfen ab. Auf einem flachen Gefäss schlägt sich durch die Kälte, welche die Verdunstung bewirkt, Wasser darin nieder, und die Masse wird dann zu einem weissen Magma, welches am Ende eintrocknet und durchscheinend wird. Die Fellinsäure bildet mit Alkalien in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether aber unlösliche Salze, die durch einen Ueberschuss von kaustischem oder kohlensaurem Alkali gefällt werden, ohne dass in der Flüssigkeit etwas zurückbleibt. Das Abgeschiedene ist pflasterförmig. Diese Salze schmecken bitter, wie die Galle selbst, ohne etwas Süssliches. Wird eine Lösung von fellinsaurem Alkali in Wasser mit Chlorbaryum vermischt, so bekommt man einen weissen N. von fellinsaurem Baryt, der bald zusammenbackt zu einer pflasterähnlichen Masse, die in heissem Wasser schmilzt und durchscheinend wird. Sie wird von kochendem Wasser nicht so unbedeutend aufgelöst, und setzt sich daraus während der Verdunstung in Tropfen ab. In Alkohol ist sie leicht löslich, und scheidet sich daraus beim Verdunsten in Tropfen ab. Das Bleisalz verhält sich wie das Barytsalz. Die Zusammensetzung und übrigen Eigenschaften dieser Säure bleiben noch zu erforschen übrig.

Die Cholinsäure wird erhalten, wenn man die vorhin erwähnte Ammoniakverbindung mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei sie zerfällt und getheilt wird in weisse, leichte Flocken, die in der Flüssigkeit nicht zusammenbacken, die aber auf einem Filtrum, nach dem Waschen, während

des Trocknens zu einer braunen, spröden und leicht pulverisirbaren Masse zusammengehen. Sie ist leicht schmelzbar, und sammelt sich schon in warmem Wasser in einem Klumpen. Sie ist darin nicht löslich, denn auch die geringste Portion von ihren gefällten Flocken verschwindet nicht im Wasser, wenn sie damit erhitzt wird, sondern sammelt sich am Rande der Flüss. zu einem Klumpen. In Alkohol ist sie leicht löslich. Auch ist sie in Aether bis zu einem gewissen Grade auflöslich. Kohlensaure Alkalien geben damit aufgequollene Verbindungen, die aufgeweichtem Leim im Ansehen ähnlich sind, von Wasser höchst unbedeutend gelöst werden, welches aber beim Zusatz von Salzsäure doch einen sichtbaren Niederschlag giebt; aber von Alkohol werden sie leicht aufgelöst. Auch kaustisches Alkali wirkt in Wasser wenig auf die Cholinsäure in zusammengeschmolzener Masse. Man kann sie darüber abdunsten, ohne eine Verbindung hervorzubringen. Setzt man aber kaustisches Alkali zu der in Alkohol aufgelösten Säure, so bekommt man eine in Alkohol und Wasser lösliche Verbindung. Das Barytsalz bildet einen nicht zusammenbackenden Niederschlag, wenn eine Lösung von cholinsaurem Alkali in Alkohol mit Chlorbaryum vermischt wird. Die übrigen Eigenschaften dieser schwachen Säure sind noch nicht untersucht worden.

Wir kommen nun wieder auf die pflasterähnliche Bleiverbindung zurück, welche sich bei der Abscheidung des Bilins abgesetzt hat. Sie wird durch Waschen mit reinem Wasser von Bilin befreit, und darauf in gelinder Digestion mit kohlensaurem Alkali zersetzt, wozu auch wohl kohlensaures Ammoniak angewandt werden kann. Der elektro-negative Körper wird von dem Alkali aufgelöst und kohlensaures Bleioxyd neben dem mechanisch eingeschlossenen Bleioxyd abgeschieden. Die Lösung wird filtrirt; sie ist dunkelgelb, schmeckt bitter, ganz wie Galle, wenn das Alkali nicht zu sehr vorherrscht, und riecht in der Wärme wie Galle. Sie wird aus einer conc. Lösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, die man so lange zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Der saure Körper ist in reinem Wasser löslich, er wird aber durch Säuren daraus gefällt, so dass viel mehr Schwefelsäure zugesetzt werden muss, als zur Sättigung des Alkalis erforderlich ist. Das Gefällte ist eine weiche, pflasterähnliche Masse, von der die Säure noch eine kleine Portion aufgelöst enthält, die aber daraus nicht durch Concentrirung der Säure erhalten werden kann, weil man dann nur die Produkte der Metamorphose des Bilins erhält. Der pflasterähnliche Niederschlag wird mit Schwefelsäure von derselben Concentration, wie die der sauren Flüss., gewaschen, um jeden Gehalt an schwefelsaurem Alkali wegzunehmen, und in der Säure zu einem zusammenhängenden Klumpen zusammengeknetet, den man dann auf der Oberfläche in wenigem Wasser schnell abspült (was auch

wohl entbehrt werden kann, denn das Wasser löst ihn auf) und darauf in reinen Aether bringt, der in einiger Menge angewandt wird. Man kann ihn, wenn man will, vorher noch einer Operation unterwerfen, nämlich in Wasser auflösen, was in der Kälte langsam, aber in der Wärme leicht geschieht, und kohlensaures Bleioxyd zumischen, wodurch schwefels. Bleioxyd nicht nur von der anhängenden, sondern auch von der damit chemisch verbundenen Schwefelsäure niederfällt, was man abfiltrirt, und darauf das aufgelöste Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff ausfällen, wobei sich jedoch das Schwefelblei schwierig abscheidet, so dass es besser ist, die Operation nach der Lösung in Alkohol vorzunehmen, wo dies nicht stattfindet; das Schwefelblei wird abfiltrirt und die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Man bekommt dann eine extractähnliche Masse, die bitter schmeckt, Lackmuspapier röthet, und identisch ist mit Thenard's Picromel und mit Demarçay's *Acide choléique*, die man dann mit Aether behandelt. Aber dieses ist doch ein unnöthiger Umweg.

Bei der Einwirkung des Aethers darauf sieht man sie sich auf der Oberfläche verändern; der Aether bekommt einen schwachen Stich ins Gelbe und es bildet sich ein dickes Liquidum, welches allmälig auf den Boden des Gefässes abfliesst, und in welches sie nach 24 Stunden ganz verwandelt wird. Man behandelt sie mit neuen, aber kleineren Portionen Aether, um alles, was sich in Aether löst, davon zu entfernen. Der Aether wird abdestillirt; er lässt ein dickes rothbraunes Magma zurück, welches leichtlöslich in Alkohol ist, von Wasser aber weiss und pflasterförmig wird, wobei das Wasser zwar eine geringe Portion auflöst, aber keinen bittern Geschmack dadurch bekommt. Wird es mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, so erhält man, wie bereits erwähnt, fellinsaures und cholinsaures Ammoniak.

Die mit Aether behandelte syrupdicke Flüssigkeit mischt sich mit W. in allen Verhältnissen, schmeckt rein bitter, wie Galle, wenn die Säure vorher davon abgeschieden worden war, aber im entgegengesetzten Fall zugleich auch sauer. Beim Filtriren bleibt eine geringe Menge einer dunklen, pulverformigen, noch nicht untersuchten Substanz zurück, die vielleicht Dyslysin ist. Enthielt sie freie Schwefelsäure, so wird jetzt kohlensaures Bleioxyd zugesetzt, um diese so schnell und vollständig, wie möglich, wegzunehmen. Darauf wird sie mit geschlämmtem Bleioxyd digerirt, mit dem sie aufs Neue eine pflasterähnliche Verbindung bildet, und Bilin in der Flüssigkeit aufgelöst zurücklässt. Der pflasterähnliche Niederschlag, der eben beschriebenen Behandlung unterworfen, giebt wieder Fellinsäure und Cholinsäure an Aether und einen in Wasser löslichen Körper, welcher aufs Neue zerlegt werden kann in die pflasterähnliche Verbindung mit Bleioxyd und in Bilin, welches aufgelöst bleibt, und dies geht so lange fort, als man es fortsetzen mag,

bis am Ende fast alles in Bilin und Fellinsäure und Cholinsäure verwandelt worden ist; aber die Masse wird bei jedem Mal bedeutend vermindert.

Die Erklärung dieses Verhaltens scheint zu sein, dass das Bilin und die Fellinsäure, vielleicht auch die Cholinsäure, sich in zwei Verhältnissen chemisch verbinden, von denen das eine, mit den Säuren am meisten gesättigte, entsteht, wenn die früher beschriebene Verbindung mit einer Basis im Ueberschuss behandelt wird, womit sie in dieser relativen Proportion eine unlösliche Verbindung bilden. Ein Theil vom Bilin wird dann abgeschieden und in der Flüssigkeit aufgelöst, nebst einer geringen Portion vom basischen Bleisalz, welches Alkohol nach dem Eintrocknen abscheidet. Wird die Verbindung des Bilins mit den beiden Säuren dann von der Basis abgeschieden und mit Aether behandelt, so löst dieser eine Portion, vermuthlich die Hälfte, von den beiden Säuren auf und stellt die an Bilin reichere Verbindung wieder her, aus welcher der Aether nichts mehr von den beiden Säuren abzuscheiden vermag.

Diese beiden chemischen Verbindungen in ungleichen Proportionen zwischen Bilin und Fellinsäure (Bilifellinsäuren), sowie Cholinsäure (wenn anders die letztgenannte nicht blos mechanisch mitfolgt), können vermuthlich mit Basen verbunden werden, die an Bilin reichere zu neutralen Salzen, welche dann löslich sind in Wasser und wahrscheinlich in der Galle enthalten sind. Die letztere Verbindung dagegen dürfte immer durch Einwirkung von Reagentien hervorgebracht worden sein.

II. Gallenfarbstoffe. Das Biliverdin wird erhalten, wenn man eine Lösung von eingetrockneter Galle in Alkohol mit einer Lösung von Chlorbarium in kleinen Portionen vermischt und umschüttelt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Man bekommt einen dunkelgrünen Niederschlag, der auf ein Filtrum genommen und gewaschen wird, erst mit Alkohol und darauf mit Wasser, worin er unlöslich ist. Dieser Niederschlag wird nicht in einer Lösung in Wasser gebildet, weil das Bilin den gebildeten Biliverdinbaryt in Wasser löslich macht. Der Niederschlag wird noch feucht mit verdünnter Salzsäure übergossen, welche die Baryterde auszieht und Biliverdin zurücklässt. Er ist nur mit wenig Fett vermischt, welches man mit Aether auszieht, in dem sich jedoch auch ein kleiner Theil von dem Biliverdin gleichzeitig auflöst. Das Zurückbleibende wird mit kaltem wasserfreien Alkohol behandelt, welcher sich davon grünbraun färbt, der aber einen grünen, in kaltem Alkohol unlöslichen Rückstand zurücklässt. Die Lösung in Alkohol, der freiwilligen Verdunstung überlassen, lässt das Biliverdin in Gestalt eines fast schwarzbraunen, erdigen Körpers zurück. In der Wärme verdunstet, bildet er einen glänzenden, durchscheinenden, dunkelgrünen Ueberzug. Das in Alkohol Unlösliche löst sich in kohlensaurem Alkali mit ganz gleicher

Farbe auf. Es enthält Biliverdin, verbunden mit einem Thierstoff, dessen Natur noch nicht genauer bestimmt worden ist.

Das Biliverdin besitzt folgende Eigenschaften: Es ist grünbraun, pulverförmig, geruch- und geschmacklos, wird beim Glühen zerstört, ohne zu schmelzen und ohne ammoniakalische Produkte zu liefern, aber mit Zurücklassung von vieler, poröser Kohle. Im Wasser ist es unlöslich, von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es leicht mit grüner Farbe aufgelöst, und daraus durch Säuren in dunkelgrünen Flocken gefällt. In kohlensaurem Ammoniak gelöst und freiwillig eintrocknen gelassen, verliert es das Ammoniak und wird darauf unlöslich in Wasser. Durch doppelte Zersetzung kann es mit andern Basen verbunden werden. Sein Farbenton variirt, manche Galle enthält es ganz grasgrün. Von Alkohol wird es aufgelöst, aber in geringer Menge, und daraus nicht durch Wasser gefällt. Die Lösung wird durch Wasser klar gelblichgrün. In einer concentrirten Alkohollösung ist es beim Durchsehen fast roth. Von Aether wird es auch aufgelöst, meistentheils mit rother Farbe. Die Lösung ist tief gefärbt, enthält aber sehr wenig. Es verbindet sich auch mit Fett, welches damit grün wird, und färbt unter günstigen Umständen verschiedene Thierstoffe grün oder gelb, wozu eine äusserst geringe Menge Biliverdin erfordert wird. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird es mit schöner grüner, und von conc. Essigsäure mit rother Farbe aufgelöst. Es ist darin sehr leicht löslich. Salpetersäure fällt das Biliverdin aus seiner Verbindung mit Alkalien gleichwie andere Säuren; kommt ein Ueberschuss von Salpetersäure hinzu, so wird es allmälig zerstört und die Lösung gelb. Die in Alkohol unlösliche Modification, welche das Bilin mit einem Thierstoff verbunden enthält, lässt diese dabei farblos und flockig zurück.

Bilifulvin wurde eine noch problematische, aus *Bilis bubula spissata* erhaltene, krystallisirte, rothgelbe Substanz genannt. Nachdem die Alkohollösung der Galle mit Chlorbaryum ausgefällt worden, giebt eingetropftes Barytwasser einen neuen Niederschlag, der im ersten Augenblick braun ist, aber seine Farbe verändert und grün wird, worauf er braun und am Ende braungelb niederfällt. Wird er nun auf ein Filtrum genommen und gewaschen, zuerst mit Alkohol und darauf mit Wasser, so löst sich in diesem ein grosser Theil, und auf dem Filtrum bleibt Biliverdin-Baryt zurück.

Die durchgegangene Lösung, mit Bleizuckerlösung versetzt, giebt einen dunklen graugrünen Niederschlag und wird rothgelb. Nun wird sie mit Bleiessig gefällt, aber sie kann nicht so ausgefällt werden, dass sie ganz ihre Farbe verliert. Wenn der Niederschlag zu Boden gesunken ist, zeigt er sich aus zweien gemischt, von welchen der eine rothgelb und schwer ist und zu unterst liegt. Oben darauf liegt ein nur gelblicher und leichterer Niederschlag,

der jedoch nicht mit Sicherheit mechanisch abzuscheiden ist. Wenn sie abfiltrirt, gewaschen und darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden, so bekommt man eine gelbe Lösung, die verdunstet ein rothbraunes Extract zurücklässt. Wird dieses in Alkohol aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so schiessen daraus zuerst kleine rothgelbe Krystalle an, um welche sich dann bei fortgesetzter Verdunstung ein braunrothes Extract bildet. Diese Krystalle sind das Bilifulvin.

Der Niederschlag, welcher durch Bleizucker erhalten wird, enthält neben dem Biliverdin noch einen andern Bestandtheil der Galle. Wird dieser N. mit kohlensaurem Natron gekocht, so bekommt man eine dunkelgrüne Lösung, die beim Erkalten gelatinirt. Kochend heiss kann sie von kohlensaurem Bleioxyd abfiltrirt werden. Die gelatinirte Masse, auf ein Filtrum gebracht, lässt eine dunkelgrüne Flüssigkeit durchgehen, und die Gallert bleibt auf dem Papier zurück, ein wenig grün gefärbt. Beim Waschen fällt sie zusammen und löst sich etwas mit gelber Farbe auf. Dieses Waschwasser gelatinirt nach der Concentrirung in der Wärme und enthält also dieselbe Substanz. Nach dem Trocknen hat man eine blassgrüne, durchscheinende Haut auf dem Papier, die sich leicht ablösen lässt und blass grasgrün ist von einem Hinterhalt von Biliverdin. Sie löst sich in kochendem Wasser mit gelber Farbe und Zurücklassung von ein wenig grünem Fett. Aus dieser Lösung, mit Salzsäure vermischt, fällt vor dem Gelatiniren der aufgelöste Thierstoff in weissen Flocken, die nach dem Auswaschen weiss sind mit einem Stich ins Grüne. Dieser Stoff, welcher so eigene charakteristische Eigenschaften zu haben scheint, ist nichts anderes als Margarinsäure, und der gelatinirende Körper ist das Bimargarat des Alkali's, entstanden durch das Unvermögen der Säure, mit kohlensaurem Alkali ein neutrales Salz zu geben. Der mit Säure ausgefällte gelatinöse Körper setzt, in wenig kochendem Alkohol gelöst, Krystalle von Margarinsäure ab.

III. Zersetzung der Galle im Allgemeinen durch Säuren, Alkalien und Bleisalze. Nach dem Bisherigen lässt sich nun das allgemeine Verhalten der Galle gegen die verschiedenen, zu ihrer Analyse (von deren allgemeinem Gange bereits oben beim Bilin ein Bild gegeben wurde) empfohlenen Mittel beurtheilen.

Alle Säuren fällen zunächst Schleim aus der Galle. Wenn dieser abgeschieden worden ist, so kann man jede beliebige Quantität von Schwefelsäure oder Salzsäure zur frischen Galle setzen, ohne dass sie etwas ausfällen. Wird das Alkoholextract der Galle mit Schwefelsäure, mit der 5 bis 6 fachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt, übergossen, so wird es davon vollständig aufgelöst, und wird selbst nicht nach 48 Stunden trübe, es kann mit beliebig viel Wasser verdünnt werden, ohne sich zu trüben. Wenn aber

die Lösung zum Digeriren hingestellt wird, so fängt sie bald an, ein grünliches, dickes Liquidum auf dem Boden abzusetzen, welches anfangs eine syrupdicke Flüssigkeit ist, bei fortgesetzter Digestion aber immer weniger flüssig wird. Lässt man nach ein paar Stunden die Flüssigkeit erkalten, so hat man eine auf der Oberfläche schwimmende zähe Masse, die in der Wärme flüssig war und abgeschäumt werden kann. Diese ist Gallenfett, und besteht aus fetten Säuren, Fett und Cholesterin.

Was sich auf dem Boden abgesetzt hat ist Bilifellinsäure und enthält zugleich eine chemische Verbindung von Schwefelsäure mit Bilin. Die Bildung dieses Körpers gründet sich darauf, dass das Bilin durch den gemeinschaftlichen Einfluss von Säure und Wärme in der Galle verändert wird, wobei Bilifellinsäure mit dem Minimum von Bilin gebildet wird, die in der sauren Flüssigkeit schwerlöslich ist und daher ausgefällt wird. Dieses ist nun Demarçay's *acide choléique*. Wird nun die Digestion darüber hinaus fortgesetzt, so zersetzt sich das Bilin, welches mit der Schwefelsäure verbunden ist, darauf das, was mit den harzartigen Säuren verbunden ist, und am Ende bleiben nur diese übrig. Es giebt kein Kennzeichen, woran man sehen könnte, ob der abgesetzte Körper nur aus Bilifellinsäure, oder ob er aus dieser mit einem Ueberschuss der harzigen Säuren besteht. Man findet nur, dass das, was sich im Anfange der Operation abgesetzt hat, flüssig ist, dann allmälig schwerflüssiger wird und am Ende nur weich ist; und nach diesem verschiedenen Zustande löst es sich nach dem Abgiessen der Mutterlauge immer weniger leicht in kaltem Wasser, aber gewöhnlich kann es völlig aufgelöst werden, auch nachdem es angefangen hat beim Erkalten fest zu werden. Auf diese Weise kann bei zwei verschiedenen Operationen niemals ein gleich zusammengesetztes Produkt erhalten werden. Man bekommt entweder ein Gemisch oder eine Verbindung von schwefelsaurem Bilin mit Bilifellinsäure, oder nur die letztgenannte, oder ein Gemisch von dieser mit freier Fellinsäure und Cholinsäure, oder endlich, wenn die Metamorphose vollendet ist, nur die letztgenannten und Dyslysin. Ausserdem sind hierin Gallengrün und fette Säuren eingemischt.

Der Niederschlag, welcher im Anfang der Operation erhalten wird, enthält ziemlich bedeutend Schwefelsäure. Wird die Galle mit Salzsäure behandelt, so erhält der erste Absatz Salzsäure, die dargethan werden kann, wenn die Masse in Alkohol aufgelöst und mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt wird, worauf das Ungelöste ein Gemenge von Chlorblei mit überschüssigem kohlensaurem Bleioxyd enthält. Man kann sich zur Bereitung des Bilins des Niederschlags bedienen, welcher aus der Galle durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird, wenn er mit Aether und darauf mit geschlämmtem Bleioxyd auf die im Vorhergehenden angeführte Weise behan-

delt wird. Das Gallengrün und die fetten Säuren werden theils von dem Aether weggenommen, theils bleiben sie in dem basischen bilifellinsauren Bleioxyd zurück.

Demarçay hat gezeigt, dass wenn das Alkoholextract der Galle so lange mit kaustischem Kali gekocht wird, als sich noch Ammoniak daraus entwickelt, was wohl mehrere Tage fortgesetzt werden muss, indem man die Flüssigkeit so oft verdünnt, als sie so concentrirt geworden, dass sie von dem Aufgelösten etwas abzusetzen anfängt, der ganze Bilingehalt in Chols. verwandelt werden kann, die dann mit dem Kali verbunden zurückbleibt. Man lässt die Masse sich dann so concentriren, dass das cholsaure Kali sich in einem Klumpen abscheidet, den man herausnimmt, in Wasser löst und mit Essigsäure fällt, wodurch die Cholsäure abgeschieden wird.

Aus den von Demarçay beschriebenen Versuchen sieht man deutlich ein, dass er theils Bilifellinsäure, theils Fellinsäure vermischt mit Cholsäure erhalten hatte, wodurch es so schwer wurde, diese rein zu bekommen, und wiewohl Demarçay erklärt, dass er den ganzen Gehalt an bitterem Bestandtheil der Galle in Cholsäure verwandelt habe, so scheint es doch ziemlich klar zu sein, dass bereits gebildete Fellinsäure und Cholinsäure sich nicht in dieselbe verwandeln lassen.

Der Verf. liess eine Auflösung des Alkoholextracts in Wasser einige Stunden lang mit einer Lösung von kohlensaurem Kali kochen, verdünnte das Gemisch dabei von Zeit zu Zeit mit ein wenig Wasser, wenn es Bilinkali abzusetzen anfing, und liess es dann so concentrirt werden, dass sich dieses daraus abschied, worauf die farblose alkalische Flüss. davon abgegossen, das Bilinkali in W. gelöst und mit Essigsäure gefällt wurde. Dabei bekam man einen weissen, leichten, krystallinischen Niederschlag, den man auf ein Filtrum nahm, mit W. abwusch und trocknete. Er stellte nun eine glänzende, aus feinen Krystallen zusammengewebte Masse dar, ganz so, wie Gmelin die Cholsäure beschreibt.

Wird frische Galle durch etwas verd. Essigs. vom Schleime befreit und das Filtrat mit neutralem essigs. Blei vermischt, so wird ein hellgelber N. in geringer Menge erhalten, den man auf ein Filtrum nimmt, worauf er sich dunkler färbt und beim Waschen mit warmem W. grün wird und zusammenfällt, aber ohne zusammen zu backen. Nach Ausfällung des Schleims mit Alkohol ist der N. reichlicher und gemischter. Nach Anwendung der Essigsäure, von der jedoch nicht mehr angewandt werden darf, als eben zur Ausfällung des Schleims erforderlich ist, besteht er hauptsächlich aus Gallengrün, verbunden mit Bleioxyd, und aus wenig ölsaurem und margarinsaurem Bleioxyd. Die Flüss. ist in beiden Fällen nur schwach gelb. Wird nun Bleiessig in dieselbe getropft, so lange noch etwas niederfällt, so bekommt

man einen N., welcher nach einigen Augenblicken zu einer gelblichen, pflasterähnlichen Masse zusammenbackt, leicht erkennbar als bilifellins. (cholins.) Bleioxyd. Er erhält ausserdem basisch-salzsaures Bleioxyd und alle Säuren der Galle verbunden mit Bleioxyd im Ueberschuss. In der Flüss. bleibt Bilin zurück, welches durch Bleiessig nicht gefällt wird, selbst nicht bei Zusatz von kaustischem Ammoniak.

Der pflasterähnliche N. von Galle, welche nicht verdunstet worden ist, ist seiner Menge nach weit geringer, als von der, welche vorher zur Trockne eingedampft worden ist, und beträgt von verschiedenen Ochsengallen ungleich viel. Wird er mit kohlensaurem Natron zersetzt, so bekommt man kohlens. Bleioxyd und bilifellins. Natron, woraus Schwefelsäure die Bilifellinsäure fällt. Wird er mit Aether behandelt, so werden die beiden harzähnlichen Säuren ausgezogen und man erhält einen bitteren Syrup von Bilifellinsäure mit Ueberschuss von Bilin, der leichtlöslich in Wasser ist, und, mit Bleioxyd digerirt, Bilin und pflasterähnliches bilifellins. Oxyd liefert.

Die Aetherlösung lässt beim Abdestilliren eine Masse zurück, die etwas verschieden von der ist, welche im Vorhergehenden beschrieben wurde. Sie ist nämlich klebrig, wie venetianischer Tepenthin. Schon Gmelin hat gezeigt, dass dies von einer Einmischung von fetten Säuren herrührt. Gmelin schied sie auf die Weise ab, dass er die Auflösung derselben in wenigem Alkohol mit Aether vermischte, der die Bilifellinsäure ausfällte; aber die Fellinsäure wird nicht durch Aether gefällt. Der Verf. hat gefunden, dass, wenn zu der abdestillirten Aetherlösung, welche die Säuren noch aufgelöst enthält, eine Lösung von kohlens. Ammoniak gesetzt und damit, mehrere Male mit kleinen Zwischenräumen von Ruhe, umgeschüttelt wird, die Fellins. ganz, und ein grosser Theil der Cholins. ausgezogen wird, und der oben auf schwimmende Aether enthält die fetten Säuren mit einer Portion der Cholinsäure, daher dann die Aetherlösung nach dem Verdunsten eine nach ranzigem Fett riechende, weiche Masse zurücklässt, die an den Fingern klebt, aber nicht wie Fett aussieht. Wird die nach der Abscheidung des Bilins erhaltene pflasterähnliche Bleiverbindung einer neuen Behandlung unterworfen, so sind die dann erhaltenen Produkte frei von fetten Säuren.

Aus diesen Versuchen folgt also, dass die Galle Fellins. und Cholins. enthält, und dass die Metamorphose des Bilins schon in der Galle in dem Körper angefangen hat.

IV. Produkte in sehr alter Galle. Berzelius hat eine acht Monat alte inspissirte Ochsengalle untersucht. Sie war halbflüssig, wie ein dicker grünlich brauner Syrup, roch unangenehm, aber gerade nicht faul, und entwickelte an einem in Salpeters. getauchten Glasstab weisse Dämpfe. Sie wurde im Wasserbade stark eingetrocknet, zur Abscheidung von Fett mit

Aether behandelt, darauf in Alkohol gelöst, und diese Lösung zuerst mit Chlorbaryum und dann mit Barytwasser behandelt, auf die im Vorhergehenden angeführte Art. Sie schieden die färbenden Stoffe ab und liessen eine blassgelbe Lösung zurück, von welcher der Alkohol abdestillirt wurde. Das Alkoholextract wurde in W. aufgelöst und mit Essigsäure gefällt, die eine reichliche, pflasterähnliche Masse lieferte. Die mit Essigs. gefällte Flüss. liess, zur Trockne verdunstet, noch eine Portion Bilin zurück, wiewohl sehr wenig im Verhältniss zu der angewandten Menge von Galle. Der pflasterähnliche N. wurde in wenigem verdünnten kaustischen Ammoniak aufgelöst und damit zur Honigdicke verdunstet. Von einer kleinen Menge Wassers wurde der Rückstand klar aufgelöst, aber beim Verdünnen damit getrübt. Dann wurde die Flüss. so weit verdünnt, dass ungefähr ihre 100 fache Gewichtsmenge Wasser hinzugesetzt worden war, und gekocht, bis nur noch $\frac{1}{4}$ der Flüss. übrig war. Während dessen entstand ein reichlicher weisser N., welcher nicht zusammenbackte und welcher beim Erkalten zu Boden sank. Die Flüss. ging klar und gelblich durch, und gab bei Wiederholung des Verdunstens und gleicher Behandlung nichts mehr von diesem N. Der weisse N. wurde in Ammoniak, im kleinen Ueberschuss zugesetzt, aufgelöst und die Lösung mit Chlorbaryum versetzt, welches einen weissen N. gab, der weder in der Kälte noch Wärme zusammenbackte, und fast ganz unlöslich war in kochendem Wasser, womit er gewaschen wurde. Dieser N. wurde darauf kochend mit kohlens. Natron zersetzt, welches kohlens. Baryterde ungelöst zurückliess, und aus der filtrirten Lösung fällte Salzsäure einen weissen, flockigen, nicht zusammenbackenden Körper: die

Cholansäure *(Acidum cholanicum)*. Diese Säure hat folgende Eigenschaften: Sie ist nach dem Trocknen weiss, erdig, abfärbend, geruch- und geschmacklos. Schmilzt erst bei einer bedeutend höheren Temperatur als + 100°, und giebt dabei ein wenig Wasser aus. Sie erstarrt zu einer klaren, farblosen, durchscheinenden Masse; brennt wie ein Harz; geht bei der trocknen Destillation über in Gestalt eines dicken Oels von brenzlichem Geruch, während in der Retorte ein wenig Kohle zurückbleibt. Das übergegangene Oel röthet Lackmuspapier, ein Theil davon erstarrt wieder. — Mit Wasser gekocht, schmilzt sie darin nicht, und löst sich in äusserst geringem Grade darin auf. Das Wasser trübt sich schwach beim Erkalten, ohne sich zu klären, und reagirt kaum merklich auf Lackmuspapier. Von Alkohol wird sie in der Kälte schwierig aufgelöst, in der Wärme aber leicht, worauf sich beim Erkalten einige krystallinische Theile absetzen. Während der, auch sehr langsamen, freiwilligen Verdunstung setzt sich die Cholansäure in Gestalt einer farblosen, durchscheinenden, harzähnlichen Substanz ab. In Aether ist sie wenig löslich. Aus der Aetherlösung, in offener Luft ver-

dunstet, setzt sie sich erdig ab; wird aber das Glas mit einer Glasscheibe bedeckt, und geschieht die Verdunstung sehr langsam, so bleibt sie in Gestalt von kleinen Krystallen zurück.

Sie ist eine sehr schwache Säure, aber sie entwickelt Kohlensäure aus kohlens. Alkalien und wird aufgelöst. Ihre Verbindungen mit Alkalien schmecken bitter, sind nach dem Verdunsten farblos, gummiähnlich, in Alkohol und Wasser leicht löslich. Wird kohlens. Alkali in hinreichender Menge zu ihrer Auflösung gesetzt, so werden sie dadurch ganz ausgefällt, so dass in der alkalischen Flüss. nichts zurück bleibt. Der Niederschlag bildet eine weiche, zähe Masse. Das Ammoniaksalz wird beim Kochen mit Wasser zersetzt, so dass Säuren aus der filtrirten Flüss. nichts mehr fällen. Aber die abgeschiedene Säure enthält ein wenig Ammoniak. Ihr Barytsalz ist erdig, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol von 0,84. Wird es mit diesem angerührt und Kohlensäuregas durch das Gemisch geleitet, so bekommt man abgeschiedenen kohlens. Baryt, und ein saures Salz in dem Alkohol aufgelöst, was während der freiwilligen Verdunstung als eine weisse, warzenartige Masse abgesetzt wird.

Wird die Cholansäure lange mit überschüssigem kaustischen Kali gekocht, so verändert sie sich nicht, sondern sie kann darauf durch Säuren unverändert wieder ausgefällt werden. Kocht man sie aber mit Salzsäure, so erhält man, wiewohl sie keine sichtbare Veränderung erleidet, nach einer Weile einen, in Betreff der Eigenschaften bedeutend veränderten Körper, der sich nicht mehr mit Alkalien verbindet, und äusserst wenig aufgelöst wird von kochendem Alkohol, welcher sich beim Erkalten nicht trübt, aber bei freiwilliger Verdunstung einen weissen, erdigen Körper zurücklässt, ähnlich dem, welcher nach der freiwilligen Verdunstung einer Lösung von Dyslysin zurückbleibt.

Die Lösung des Ammoniaksalzes, aus welcher die Cholansäure durch Kochen ausgefällt worden war, wurde concentrirt und darauf mit Salzsäure gefällt. Die pflasterähnliche Masse wurde mit Aether behandelt, welcher sich davon gelblich färbte. Der Aether wurde mehrere Male gewechselt. Die erste abgegossene Aetherportion, mit der zweiten vermischt, setzte nach 24 Stunden feine Krystallnadeln ab, die der Cholsäure glichen, und welche nicht aufgelöst wurden von der neuen Aetherportion, die darauf hinzukam. Als der Aether nichts mehr auflöste, hatte sich die Masse in einen weissen Brei verwandelt. Wenn dieser mit Wasser behandelt wurde, so löste sich darin Bilifellinsäure mit dem Maximum von Bilin auf, die nach dem Verdunsten erhalten wurde, und durch Bleioxyd in reines Bilin und in bilifellinsaures Bleioxyd getheilt werden konnte. Das Wasser liess ein weisses Pulver zurück, ganz ähnlich der Cholsäure, welches aber eine andere Säure ist, die

Fellansäure *(acidum fellanicum)*. Als die Aetherlösung abdestillirt, der Rückstand in verdünntem kaustischen Ammoniak gelöst und diese Lösung mit Chlorbaryum vermischt wurde, so fiel ein Gemisch von fellinsaurem, ölsaurem und margarinsaurem Baryt nieder, welches zusammen backte und pflasterähnlich wurde. Aus der erhaltenen Lösung schoss nach starker Concentrirung fellans. Baryt unter dem Erkalten an, und die Mutterlauge enthielt noch ein Gemisch von fellansaurem und fellinsaurem Baryt.

Die Fellansäure hat folgende Eigenschaften: durch Säuren aus den Lösungen ihrer Salze gefällt, bildet sie weisse, nicht zusammen haftende Flocken, die in der Wärme zu einem farblosen Liquidum schmelzen, welches beim Erkalten hart und halb durchscheinend wird. Nach dem Trocknen bildet der N. eine weisse, erdige, etwas abfärbende Masse. Sie ist geruch- und geschmacklos, schmilzt äusserst leicht und erstarrt zu einer klaren, farblosen, harten, durchscheinenden Masse; geht bei der trocknen Destillation über in Gestalt eines nicht erstarrenden, sauren Oels, und lässt einen leichten, durchscheinenden Anflug von Kohle in der Retorte zurück. Von kaltem W. wird sie sehr wenig aufgelöst, jedoch in hinreichender Menge, um der Mühe werth zu sein, die Lösungen, woraus sie durch Säuren gefällt worden ist, so wie auch das Waschwasser durch Abdampfen zu concentriren. Kochendes Wasser löst mehr davon auf, wird dann beim Erkalten stark weiss getrübt und setzt nach mehrern Tagen einen weissen, dicht zusammenliegenden N. ab, ohne sich völlig zu klären. Von Alkohol wird sie leicht aufgelöst und bei sehr langsamer Verdunstung krystallisirt daraus erhalten. Von Aether wird sie sehr wenig aufgelöst, und schiesst daraus in Gruppen von weichen Nadeln an, wenn die Lösung sehr langsam verdunsten gelassen wird, z. B. in einem hohen, mit einer Glasscheibe bedeckten Glase. Die Krystalle, welche sich aus der Aetherlösung der eben erwähnten pflasterähnlichen Masse absetzen, sind Fellansäure. Ihre Lösungen in diesen Lösungsmitteln röthen alle das Lackmuspapier. Mit Basen bildet sie eigenthümliche Salze, unter raschem Aufbrausen wird sie von kohlens. Alkali aufgelöst, und durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali nicht ausgefällt. Ihre Salze mit Alkalien sind durchscheinend, gummiähnlich und springen beim Trocknen. Sie schmecken bitter, anfangs etwas süsslich. Das Ammoniaksalz wird, nach völligem Austrocknen im Wasserbade, von Wasser wieder klar aufgelöst. Ihr Barytsalz ist schwer löslich in Wasser, und schiesst, beim Erkalten einer im Kochen gesättigten Lösung, in leichten federähnlichen Krystallen an. Aus seiner Lösung in Alkohol schiesst es besonders regelmässig in klaren, farblosen Prismen an. Wird die Alkohollösung in der Wärme verdunstet, so setzt sich das Salz als ein Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt, aber in kurzer Zeit zeigen sich Krystallationspunkte auf der Oberfläche,

die sich bald weiter erstrecken, und am Ende wird die ganze Masse ein Aggregat von strahligen Krystallen.

Eine Spur dieser Säuren in frischer Galle aufzufinden ist B. bis jetzt noch nicht geglückt. *(Berz. Lehrb. d. Chem.; dritte Aufl. Bd. IX. S. 247—294.*

Kleinere Mittheilungen.

Reagens auf Essigsäure. Bunsen schlägt vor, die Alkarsinbildg. als Reagens auf Essigs. auf die Art zu benutzen, dass man das zu untersuchende trockne Salz mit Schwefels. destillirt, das Destillat mit Kali sättigt, zur Trockne verdampft und das erhaltene Salz mit ein wenig arseniger Säure erhitzt, wobei sich der Geruch des Alkarsins bald zeigen wird. Die Probe ist äusserst empfindlich. *(Ann. der Pharm. XXXI. p.* 327.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Hoffmann & Eberhardt

in

Berlin

Jägerstrasse No. 42, *Ecke der Oberwallstrasse*

empfehlen hierdurch ihr vollständig assortirtes Magazin:

pharmaceutischer, chemischer und physikalischer Geräthschaften und Apparate; meteorologischer, mineralogischer, geognostischer, mathematischer, optischer u. medicinisch-chirurgischer Instrumente.

Sie übernehmen die vollständige Einrichtung und Erneuerung von Apotheken, von Laboratorien und physikalischen Cabinetten für Gymnasien, Real- und Gewerbeschulen und ähnlicher Institute. Ein genaues, 84 Seiten haltendes, Preisverzeichniss über sämmtliche Verkaufsartikel, die sie nur in der grössten Vollkommenheit anfertigen lassen, ist von ihnen unentgeldlich in Empfang zu nehmen. Sie werden darauf bedacht sein, jeden Auftrag, durch die sorgfältigste Ausführung und stets im Interesse der resp. Herren Besteller zu realisiren.

Das pharmaceutische Institut in Bonn

empfiehlt der Unterzeichnete bei bevorstehendem Beginne des neuen Semesters zur Theilnahme.

Bonn, im Februar 1840.

Dr. Clamor Marquart.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

11. April 1840. **№. 15.**

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Untersuchung der Clevner Trauben, von Zenneck. — Das *Cantharidium oleosum*, von Buchner sen. — Kuhlmann über Verbindungen des Alkohols, Holzgeists, Aethers mit Alkalien, Chloriden u. s. w. und über Bildung des Aethers. — Versuche über Prüfung des Baumöls u. Mandelöls mit Chlorkalk, von Buchner sen. — Wackenroder über Darstellung reiner Borsäure. — Ueber Respiration keimender Samen, von Edward u. Colin. — Blutanalysen von Simon. — Bereitung eines *oleum antiscabiosum*, von Honnoraty.
Kl. Mitth. Darstellung des Stickstoffs.

Untersuchung der Clevner Trauben, von Zenneck.

Durch Abbeeren von 32 Clevner Trauben (Herbst 1836) erhielt man 4 Pfund Beeren, welche abgepresst wurden, worauf man den Saft, die Häute, die Kerne und die Stiele für sich untersuchte.

Untersuchung des Saftes. Die 4 Pfund Beeren hatten zwei Schoppen Vorlass und einen Schoppen röthlichen Saftes geliefert; mit einer Weinwaage gewogen, zeigte der Vorlass bei 16° R. ein Gewicht von 88, der Druck hingegen 91 an.

Um den Zuckergehalt von einer jeden der beiden Flüssigkeiten vermittelst des (im polyt. Centralbl. 1840. No. 18 beschriebnen) statischen Saccharometers zu bestimmen, wurden von einer jeden 960 Gran mit Hefe auf demselben zur Gährung gebracht. Nach ein paar Tagen hatte der Vorlass 69 Gran Kohlensäure entwickelt und daher 7,80 p. c., der Druck hingegen hatte nur 39 Gran und daher nach p. c. nur 4,07 Gran Kohlensäure entwickelt; wird nun zur Berechnung des Zuckergehalts das Verhältniss von 45 Gran Kohlensäure zu 100 Gran Traubenzucker zu Grund gelegt, so enthält diesen Gährungsresultaten zufolge der Vorlass in 100 Th. der Flüssigkeit (beinahe) 16 Gran Traubenzucker, der Druck hingegen in 100 Th. Flüssigkeit nur 9 Gr. Zucker.

Um zu sehen, ob bei blosser Destillation, sei es von ungegohrenem Traubensaft oder von gegohrenem, irgend ein Aroma sich in dem Destillat

zeigen würde, destillirte man zuerst einen Schoppen ungegohrenen Traubensaft bis etwa auf ein Drittel des Raums ab, und destillirte hierauf das erhaltene Destillat noch einmal mit Chlorkalium ab; die dadurch erhaltene Flüssigkeit war aber kaum etwas riechend, wenigstens nicht aromatisch. Eben so wurde auch bei dem gegohrenen Saft von etwa zwei Schoppen, dessen Weingeist abdestillirt wurde, in dem übergegangenen Weingeist kein Aroma bemerkt.

Da die blosse Destillation der Traubenflüssigkeiten kein Aroma geliefert hatte, so kochte man einen Schoppen von ungegohrenem Vorlass bis zur Syrupsdicke ein. Beim Einkochen dieses Vorlasses, das in einer Retorte bei schwachem Feuer geschah, zeigten sich auf seiner Oberfläche durchaus keine ölartigen Tropfen, und die Flüssigkeit wurde nur nach und nach dunkler gelb und endlich braun. Eben so konnten auch beim Einkochen des gegohrenen Traubensaftes keine ölartigen Tropfen wahrgenommen werden. Nun behandelte man obigen Syrup mit einem Viertelschoppen Schwefeläther auf dem andern Orts beschriebenen Digestionsapparat; nach einem Tag hatte sich der Aether gefärbt und liess nach seiner Abdestillation ein etwas gelbes, aromatisch riechendes Oel zurück.

Auf ähnliche Weise wurden zwei Schoppen von gegohrener vermischter Traubenflüssigkeit nach Abdestillation ihres Weingeistes bis zur Syrupsdicke eingedampft und mit Aether digerirt; das Extract dieser Digestion war nun gleichfalls ein gelbes aromatisches Oel, das aber noch, wie sich bei weiterer Untersuchung zeigte, etwas Chlorophyll enthielt.

Behandlung der Traubenhäute. Die Traubenhäute zeigten im feuchten Zustande einen Geruch; sie wurden daher mit Wasser destillirt; das erhaltene Destillat, das wasserhell war und süsslich schmeckte, fand sich nun zwar als riechend, aber eigenthümlich und nicht aromatisch, wie die Aetherextracte. Als eine Partie von getrockneten Traubenhäuten mit Schwefeläther digerirt wurde, erhielt man einen grünlichen Extract, der kaum aromatisch roch, aber, mit Alkohol digerirt, etwas Fett und Wachs nebst Chlorophyll lieferte. Dieses Chlorophyll wurde aus dem Aetherextract in grosser Menge durch Kochung mit Alkohol von 0,85 spec. Gew. bei heisser Filtrirung der weingeistigen Auflösung erhalten. Der Aether hatte die Häute nicht entfärbt; als sie aber mit Alkohol behandelt wurden, so trat Entfärbung ein, und die weingeistige Flüssigkeit sah dunkelroth aus. Die mit Aether und nachher noch mit Alkohol behandelten Häute wurden nun noch einige Minuten lang mit Aetzlauge gekocht und die erhaltene Auflösung nach dem Erkalten mit etwas Salzsäure vermischt; hierbei zeigte sich ein gallertartiger Niederschlag, und die Häute enthielten also ausser ihrem dunkelrothen Farbestoff noch Pflanzengallertsäure.

Behandlung der Kerne. Wie die Häute, so lieferten auch die Kerne bei der Destillation mit Wasser kein aromatisch-riechendes Destillat. Mit Aether digerirt, gaben sie eine grasgrüne Auflösung, deren Extract ein grasgrünes Harz war. Als nun der Rückstand dieser Digestion mit Alkohol erhitzt wurde, so enthielt das Abgedampfte eine rothe, zusammenziehend schmeckende und sauer reagirende Flüssigkeit, welche allen Charakter von Gerbsäure hatte, und da der Rückstand der weingeistigen Behandlung noch mit Aetzlauge gekocht wurde, so zog diese, wie bei den Häuten, etwas Gallertsäure aus.

Die Traubenstiele lieferten bei der Digestion mit Alkohol und nachher mit Wasser eine mit Leim sich niederschlagende Auflösung, also, wie die Häute und Kerne, Gerbsäure, und, da diese Auflösung in der Schaale beim Eindampfen ausser der rothvioletten Farbe an dem Rand grüne Stellen zeigte, auch Farbstoffe. Gallertsäure konnte aber nicht darin gefunden werden, und ungeachtet der Rückstand obiger Behandlung mit Aetzlauge gekocht und die Auflösung derselben mit Salzsäure versetzt wurde, so zeigte sich kein gallertartiger Niederschlag.

Als allgemeines Resultat dieser Untersuchung ist anzusehen, dass nur der Saft der Traube ein fertig gebildetes, durch Aether ausziehbares, durch malagaähnlichen Geruch und bitterlichen Geschmack von dem Oenanthäther verschiedenes äth. Oel enthält, welches wohl im Gegensatz zu dem Oenanthäther, als allgemeinem Arom aller Weine, als das besondere Arom oder Bouquet betrachtet werden kann. *(B. R. XIX. p. 157—171.)*

Ueber das *Cantharidium oleosum*, von Buchner sen.

Bekanntlich hat Thierry zuerst empfohlen, sich des wirksamen Bestandtheils der Canthariden in der mit Oel verbundenen Form zu bedienen, wie es durch unmittelbare Extraction des Cántharidenpulvers mittels Aether erhalten wird. Buchner hat einige Versuche über dieses sogenannte *Cantharidium oleosum* angestellt.

Bereitung. $\frac{1}{4}$ Civ.-Pfund (= $4\frac{1}{2}$ Unzen) gröblich zerstossene Canthariden wurden in einem Verdrängungsapparate so lange mit schwachem Aether von 0,776 spec. Gew. behandelt, bis der zuletzt abgeflossene Aether farblos erschien. Der sämmtliche ätherische Auszug wurde hierauf durch Destillation aus einer Retorte von dem grössern Antheil Aether wieder befreit, dann in eine Porzellanschale gegossen und so lange einer ganz gelinden Wärme ausgesetzt, bis aller Aether, Alkohol und Wasserantheil verdampft war, worauf das rückständige Oel in ein weitmündiges Fläschchen ausgegos-

sen und gewogen wurde. Es wog genau eine halbe Unze oder etwas über 11 p. c. von dem Gewichte der Canthariden.

Die Eigenschaften des öligen Cantharidins sind folgende: Bei einer Temperatur von 25 bis 30° R. oder bei der Wärme der Hand ist es ölig-flüssig, bei 20° R. fängt es an zu gestehen und bei gewöhnlicher Lufttemperatur hat es eine butter- und salbenartige Consistenz; die Farbe ist in dünnen Lagen gelblichgrünlich, in Masse aber mehr ins Braune gehend; der Geruch ist besonders beim Erwärmen und Schmelzen sehr unangenehm, betäubend, überhaupt stark nach Canthariden. Das Lackmus wird davon nur schwach geröthet. Wird es bei einer Wärme von 40 bis 50° R. mehrere Stunden schmelzend erhalten, so vermindert sich der Cantharidengeruch des Oels in demselben Grade, als sich derselbe in der Luft verbreitet; beim Erkalten nimmt aber hierauf das Oel wieder die vorige Salbenconsistenz an.

Der Preis des öligen Cantharidins berechnet sich zwar bedeutend wohlfeiler als jener des reinen, von allem Oele befreiten krystallinischen und weissen Cantharidins, jedoch immer noch ziemlich hoch, besonders da gegenwärtig die Canthariden wieder theurer geworden sind als vor einigen Jahren.

Die arzneilichen Anwendungsformen des öligen Cantharidins zum innerlichen wie äusserlichen Gebrauche können sehr mannigfaltig sein: Innerlich wird es am besten in Emulsion mit *Mucilago Gummi arabici* und Syrup, oder mit Eidotter vermengt, wohl auch in Pillenform, oder als Solution in Aether, oder irgend einer weingeistigen Flüssigkeit zu verordnen sein. Bei der äusserlichen Anwendung kömmt es darauf an, ob es blos als reizendes und gelinde ableitendes, oder als blasenziehendes Mittel wirken soll. Durch Auflösung und Verdünnung mit Olivenöl, oder Mandelöl, oder Aether, oder Kampherspiritus u. dergl. lässt sich die örtliche Wirksamkeit nach Belieben schwächen und modificiren.

Als blasenziehende Anwendungsformen dieses *Canthar. oleosum* sind besonders zu erwähnen der in Frankreich auf so sehr verschiedene Art, mit und ohne Euphorbium und Seidelbastharz bereitete Vesicator-Taffet und Trousseau's Vesicator-Papier. Ersteres wird am besten bereitet, wenn man den Wachstaffet mit einer conc. äth. Cantharidentinctur, in der etwas Mastix gelöst ist, bepinselt und trocknen lässt. Es ist dabei vielleicht gut, die unwirksame Seite des Taffets durch irgend ein Zeichen zu bezeichnen, damit man ihn nicht verkehrt auflege. — Noch vorzüglicher und zur Bereitung *ex tempore* bequemer ist das von Trousseau empfohlne Vesicator-Papier. Man schneidet Flusspapier in der Grösse und Form, in der die Blase gezogen werden soll, legt es auf ein Stück Heft- oder Diachylon-

Pflaster, welches auf Leinwand gestrichen etwas grösser ist, so dass die Ränder des letztern vorstehen, um das Papier auf der Haut zu befestigen. Hierauf bestreicht oder befeuchtet er das Papier mit wenigen Gran des öligen Cantharidins. Auf die Haut gelegt, zieht dieses Vesicator-Papier in Zeit von 7 bis 8 Stunden eine Blase, ohne sonderlich Schmerz zu machen, worauf man das Ganze sehr leicht wieder von der Haut wegnehmen kann. *(B. R. XIX. p. 200—210.)*

Kuhlmann über mehrere Verbindungen des Alkohols, Holzgeists und Aethers mit Alkalien, Chloriden u. s. w. und über die Bildung des Aethers.

Die Resultate der Untersuchungen Kuhlmanns sind in mehr als einer Beziehung sehr wichtig; nicht allein, weil sie zeigen, dass die Bildung des Aethers durch Chloride ohne räthselhafte Katalyse sehr gut auf ganz ähnliche Weise, wie die Aetherbildung durch Schwefelsäure erklärt werden kann, indem sie in der That auf der Bildung in der Hitze zersetzbarer Verbindungen dieser Chloride mit Aether beruht — sondern namentlich auch, weil sie der Aethyltheorie sehr bedeutende Stützen hinzufügen, worunter wir insbesondere die Nachweisung von Verbindungen des Chloräthyls mit metallischen Chloriden, wahre Chlorsalze, rechnen.

Sowohl Alkohol und Holzgeist, als Aether bilden mit binären organischen Körpern Verbindungen, in denen sie bald die negative, bald die positive Rolle spielen, und sie stellen sich insofern zwischen Wasser und Ammoniak. Der Alkohol namentlich scheint sich in einer ganzen Reihe von Verbindungen mit Chloriden (welche durch Hellot und Graham schon nachgewiesen sind) wie Krystallwasser zu verhalten. — Die bereits bekannten Verbindungen des Aethers u. s. w. mit Sauerstoffsäuren werden natürlich nicht weiter erwähnt. — Die Verbindungen, wo Alkohol als Säure auftritt, nennt der Verf. Alkoholate.

Verbindungen, wo Alkohol, Holzgeist und Aether als Säuren auftreten. Die bekannten Beobachtungen von Liebig über Aethyloxydkali werden bestätigt; die Wirkung des Mercaptans auf Kalium als Parallele angeführt. — Durch Behandlung des Gay-Lussac'schen Pyrophors mit absolutem Alkohol entstehen Schwefeläthyl-Schwefelkalium und Aethyloxydkali, beide krystallisirt.

Dass Holzgeist sich zu Kalium und Natrium wie Alkohol verhält, wird ebenfalls erwähnt, Methyloxydkali bildet rhomboidale Tafeln. Aether bildet, mit Kalium und Natrium in Berührung, durch eine langsame Reaction, kry-

stallinische Verbindungen von Aether mit wasserfreien Oxyden, die sich bei Luftzutritt wie die beschriebenen Verbindungen verhalten; bei längerer Einwirkung von überschüssigem Kalium oder Natrium wird der Aether völlig verändert, indem sich eine gelbe, undurchsichtige Masse von gallertartiger Consistenz bildet.

Wasserfreier Aether löst das in dem Gay-Lussac'schen Pyrophor enthaltene wasserfreie Kali ebenfalls auf; die heisse Auflösung krystallisirt, der trockenen Luft ausgesetzt, beim Verdampfen des Aethers. Die Krystalle enthalten kein Sulfür, sie schmelzen an feuchter Luft; die wässrige, mit Essigsäure gesättigte Auflösung giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen weissen Niederschlag, was andeutet, dass der Aether durch W. aus dieser Verbindung nicht vollkommen abgeschieden wird.

Wasserfreier Baryt verhält sich gegen Alkohol, Holzgeist und Aether wie Kali oder Natron; nach 24stündiger Berührung verbindet sich der Baryt mit dem absoluten Alkohol, Holzgeist oder Aether; diese Verbindungen krystallisiren in Farrenkraut ähnlichen Blättern; bei einer längeren Berührung mit Baryt verändern sie sich und werden gelb. Die Eigenschaft des absoluten Alkohols, mit Aetzbaryt nach und nach eine Verbindung zu bilden, macht den Baryt als Erkennungsmittel, ob der Alkohol wasserfrei ist, verwerflich.

Unterwirft man die Verbindungen, die man aus Alkohol oder Holzgeist mit verschiedenen, damit verbindbaren Basen erhalten hat, der Einwirkung der Wärme, so erzeugt sich in keinem Falle Aether; zuerst entweicht Alkohol oder Holzgeist, dann färben sich, bei ohngefähr 250°, diese Verbindungen etwas und es entwickeln sich Kohlenwasserstoffe in reichlicher Menge.

Die Verbindung von Alkohol und Baryt verhält sich auf folgende Art: Nachdem ein Theil des Alkohols fortgegangen ist, verkohlt sich die Verbindung schwach und es entwickelt sich Doppelt-Kohlenwasserstoff und etwas Vierfach-Kohlenwasserstoff; bei höherer Temperatur verschwindet die Kohle, es destillirt etwas Wasser über und der Baryt bleibt als kohlensaurer Baryt zurück. Die abgeschiedene Kohle verschwindet, so wie das Wasser zum Vorschein kommt; die Gegenwart des letzteren muss nothwendig die Verbrennung der Kohle bei der erhöhten Temperatur, bei welcher der Versuch vor sich geht, veranlassen.

Nimmt man statt der Alkoholverbindung die Verbindung von Baryt mit Holzgeist, so erzeugt sich kein ölbildendes Gas mehr, wohl aber ein nach Methylenäther riechender, mit blassblauer Flamme brennender Körper. Der Analogie, mit dem, was sich bei der Alkoholverbindung bildet, nach zu schliessen, müsste man in letzterem Fall das Methylen erhalten; das erzeugte

Gas ist aber, da sich Kohle absetzt, ohne Zweifel ein Gemenge von mehreren Kohlenwasserstoffen.

Gegen das Ende der Zersetzung der Alkohol- und Holzgeistverbindungen destillirt auch, in einigen Fällen, etwas eines citrongelben, ölartigen Kohlenwasserstoffs über; niemals wurde aber die mindeste Spur von Aether erzeugt.

Verbindungen von Alkohol, Holzgeist und Aether mit Chloriden, wo erstere als Base (oder vielmehr wie das Wasser) auftreten. Von diesen Verbindungen sind viele schon bekannt. Eine der merkwürdigsten ist die Verbindung des wasserfreien Alkohols mit dem Zinnchlorid. Bringt man beide Körper mit einander in Berührung, sei es im flüssigen oder dampfförmigen Zustande, so findet beträchtliche Temperaturerhöhung statt und beim Erkalten krystallisirt eine Materie in seidenartigen, zu Haufwerken gruppirten Nadeln; sie ist farblos, von aromatischem Geruch, bei ohngefähr 75° schmelzbar, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft keine Dämpfe ausstossend. Die Zersetzung, welche diese Verbindung in der Wärme erleidet, beweist klar, dass sie keinen Alkohol enthält, sondern Aethyloxyd. Die Verbindung von Zinnchlorid ist demnach mit der der Schwefelsäure analog, nur mit dem Unterschied, dass die letztere nicht im wasserfreien Zustande erhalten werden kann, wiewohl der Alkohol fähig zu sein scheint, mit dem Zinnchlorid saure Salze zu bilden. Um eine Krystallisation der neutralen Verbindung zu erhalten, reicht es hin, das mit überschüssigem Alkohol bereitete Salz in eine durch Kalk ausgetrocknete Atmosphäre zu stellen. Werden die Alkoholverbindungen mit Wasser in Berührung gebracht, so wird der Alkohol ohne weitere Veränderung abgeschieden. Eisenchlorid verhält sich wie das Zinnchlorid; das Alkoholsalz krystallisirt aber schwieriger. — Die Verbindung von Alkohol mit Antimonchlorid entsteht mit der grössten Leichtigkeit und immer unter beträchtlichem Freiwerden von Wärme; das Gemenge färbt sich aber und scheint nicht der Krystallisation fähig zu sein; nach mehrtägigem Stehen wird durch Wasser eine braune, ölartige Materie daraus abgeschieden. Chlorarsenik, Chloraluminium, Fluorboron und Fluorsilicium werden von Alkohol absorbirt und scheinen damit analoge Verbindungen einzugehen. Alle diese Verbindungen müssen als Alkohol-, nicht aber als Aethyl-Verbindungen betrachtet werden.

Wasserfreier Holzgeist giebt mit äthererzeugenden Chloriden analoge Resultate wie der Alkohol; er bildet correspondirende Verbindungen, wovon mehrere krystallisirbar sind. Die merkwürdigste darunter ist die Verbindung von Holzgeist mit Zinnchlorid. Die Vereinigung geht unter sehr beträchtlicher Entbindung von Wärme vor sich, welche man durch Kältemischungen mässigen muss; die Flüssigkeit färbt sich granatroth und gesteht beim Er-

kalten zu einer krystallinischen Masse. Die Krystalle, welche sich langsam bilden, sind vollkommen farblos. Die Verbindung von Eisenchlorid mit Holzgeist ist ebenfalls, aber schwieriger krystallisirbar. In allen diesen Verbindungen spielt der Holzgeist dieselbe Rolle, wie der Alkohol, das Gemenge färbt sich aber immer, wie vorsichtig man auch den Alkohol reinigen mag.

Auch der Aether kann, wie Alkohol und Holzgeist, als Base fungiren; er verbindet sich, unter Wärmeentwicklung, mit elektro-negativen Chlorüren und Fluorüren, und diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt. Mehrere Verbindungen des Aethers mit Chloriden krystallisiren mit grosser Leichtigkeit, wenn man sie der trocknen Luft aussetzt; bei höherer Temperatur sind die meisten ohne Zersetzung flüchtig. Die Aetherverbindung des Zinnchlorids krystallisirt äusserst schön, seidenartig; man erhält sie, indem man diese Körper entweder flüssig oder dampfförmig zusammenbringt. Sie destillirt bei einer Temperatur von 80° und ist offenbar auf dieselbe Art gebildet, wie die Alkoholverbindung.

Verbindungen des Chloräthyls mit Chloriden. Diese Verbindungen sind den Mercaptiden ganz analog und daher sehr wichtig. Der Dampf des Chlorwasserstoffäthers wird von wasserfreier Schwefelsäure in grosser Menge verschluckt, wodurch ein flüssiges, an der Luft reichliche weisse Dämpfe ausstossendes Produkt entsteht, was mit Wasser ein ölartiges oder ätherartiges Produkt liefert, welches theilweise die Eigenschaften des Chlorals und des Chlorkohlenoxyd-Aethers besitzt. Es hat einen starken Knoblauchgeruch, reizt in hohem Grade zum Thränen und färbt sich mit Jod purpurroth. Sein spec. Gew. ist von dem des Wassers wenig verschieden: gewöhnlich sinkt es darin zu Boden, schwimmt aber sogleich obenauf, so wie das Wasser einen Körper enthält, der sein spec. Gew. vermehrt. Diese öl- oder ätherartige Verbindung ist in kaltem Wasser wenig, in heissem viel mehr löslich; die Auflösung fällt Silbersalze, und wenn sie mit kaltem Wasser gut gewaschen war, so zeigen Reagentien die Gegenwart von Schwefelsäure darin nicht an. Die Verbindung von Chlorwasserstoffäther mit wasserfreier Schwefelsäure kocht erst bei 130°; ein Theil destillirt ohne Veränderung über, ein anderer zersetzt sich hierbei, die Flüssigkeit färbt sich braun, unter Bildung von schwefliger Säure. Hat man mittels Wasser die ölartige Verbindung abgeschieden, so bleibt in der Flüssigkeit eine der Schwefelweinsäure analoge Säure. Mischt man diese Flüssigkeit heiss mit einer Auflösung von Chlorbaryum, so bildet sich beim Erkalten eine reichliche Krystallisation eines seidenartigen Barytsalzes.

Wasserhaltige Schwefelsäure absorbirt den Chlorwasserstoffäther ebenfalls; die Verbindung liefert aber mit Wasser nicht das erwähnte ölartige Produkt.

Zinnchlorid bildet mit Chlorwasserstoffäther eine sehr merkwürdige Verbindung. Unter Wärmeentwicklung entsteht eine farblose, an der Luft rauchende Verbindung. Beim langsamen Verdampfen in einer durch Kalk getrockneten Atmosphäre krystallisirt sie, in einer über die Ränder der Schale um mehr als einen Centimeter ausblühenden, federbartähnlichen Vegetation. Von Wasser wird dieses Produkt ebenfalls zersetzt, aber hierbei wird ein grosser Theil des Chlorwasserstoffäthers regenerirt, es bleibt eine weisse, wenig in Wasser lösliche Materie zurück, welche Zinnoxyd zu sein scheint, was sich mit der frisch bereiteten Verbindung nicht erzeugt.

Antimonchlorid absorbirt, unter Wärmeentwicklung, den Chlorwasserstoffäther und bildet eine farblose, flüssige, an der Luft rauchende Verbindung, die in trockener Luft zu einer krystallinischen Masse gesteht. Diese Masse wird indessen bald wieder flüssig, färbt sich braun und lässt langsam Krystalle von Antimonchlorür fallen. Die braune Flüssigkeit scheidet bei Wasserzusatz eine braune ölartige Materie ab.

Eisenchlorid bildet mit Chlorwasserstoffäther eine in trockener Luft verworren krystallisirende Verbindung, die durch Wasser zersetzt wird; der Chlorwasserstoffäther wird zum Theil, unter Bildung von viel Eisenoxyd, abgeschieden.

Eine Fortsetzung dieser Abhandlung steht zu erwarten. *(Annal. der Chem. und Pharm. XXXIII. p. 97—110.)*

Versuche über die von Lipowitz angegebene Prüfung des Baumöls und Mandelöls mit Chlorkalk, von Buchner sen.

Aus den Versuchen des Verf. über die Prüfungsmethode von Lipowitz (Centralbl. 1839. S. 839) ergiebt sich, dass dieselbe wohl geeignet ist, Mohnöl und Mandelöl zu unterscheiden, nicht aber Baumöl und Mohnöl. Das Verhalten des Baumöls zum Chlorkalk hängt zu sehr vom Alter des Oels und davon ab, ob der Chlorkalk auch kein Kalkhydrat enthält, da im letztern Falle eine den Versuch störende Linimentbildung eintritt. Die Versuche des Verf. sind übrigens folgende:

1) Das gemeine Baumöl *(Ol. Olivarum commune)* erhielten sie von einem Handelshause, welches die Waare direct aus Italien bezieht; alle Merkmale, der specifische Geruch, die grünlichgelbe Farbe, die volle Klarheit in der Zimmerwärme und das Gestehen zu einer körnigen Masse bei einer Temperatur von + 2° R. sprachen für die Aechtheit dieses Oels. 8 Scrupel desselben wurden genau nach Lipowitz's Vorschrift mit 1 Scrupel Chlorkalk vermengt; das Ganze verdickte sich zu einer gelblichweissen lini-

mentartigen Masse, welche noch den specifischen Baumölgeruch besass; eine ölige Schicht schied sich auch in Zeit von 8 Tagen nicht davon ab.

2) Das Provenceröl *(Oleum Olivarum purum)* war von derselben Materialhandlung; es besitzt gleichfalls die Merkmale der Aechtheit, indem es in der Kälte zu einer gelblichweissen körnigen Masse gesteht, in der Zimmerwärme aber öligflüssig, klar und von einem milden Geruch und Geschmack ist; nur muss bemerkt werden, dass es schon vor mehr als einem Jahre angeschafft worden, mithin nicht mehr frisch ist. Genau demselben Versuch unterworfen wie No. 1, gab es anfangs ein ganz ähnliches Resultat, nur war die linimentartige Masse viel weisser, auch fehlte der Baumölgeruch. In der Ruhe schied sich aber nach oben allmälig ein ganz klares, farbeloses und geruchloses Oel ab, welches anfangs nur wenig, nach 7 bis 8 Tagen aber ungefähr $\frac{1}{4}$ des Ganzen betrug, indem sich das weisse Liniment niedersenkte, übrigens unverändert blieb.

3) Das Mandelöl *(Oleum Amygdalarum dulce)* war ganz zuverlässig ächt und frisch gepresst; es verhielt sich genau nach der Angabe des Herrn Lipowitz, indem sich in kurzer Zeit der grösste Theil des Oels in einem farbelosen und geruchlosen Zustande nach oben absonderte, so dass die weisse Masse unter demselben nach 2 bis 3 Tagen nur ungefähr $\frac{1}{3}$ des Ganzen betrug. Der Versuch wurde übrigens auch hier mit demselben quantitativen Verhältnisse, mit gleicher Sorgfalt und bei derselben Zimmertemperatur von + 15 bis 17° R., wie bei den übrigen Proben, angestellt.

4) Mohnöl. } Diese beiden Oele verhielten sich zu Chlorkalk auf
5) Repsöl. } gleiche Weise, so dass man durch dieses Reagens nicht im Stande ist, sie von einander zu unterscheiden; beide bildeten ein weisses dickes Liniment, aus welchem sich erst nach einigen Tagen eine sehr geringe Schicht eines klaren und farbelosen Oels nach oben ausschied, so dass dasselbe kaum $\frac{1}{16}$ oder $\frac{1}{18}$ von dem Volumen der weissen dicklichen Masse betrug. Nur durch den Geruch waren beide Oele auch nach dem Behandeln mit Chlorkalk deutlich zu unterscheiden.

6) Das Leinöl bildete mit Chlorkalk eine ähnliche linimentartige Masse, wie das Mohn- und Repsöl, woraus sich nach einigen Tagen gleichfalls eine sehr geringe Menge Oel nach oben frei machte, allein die dicke Masse hatte hier eine schmutziggelbliche Farbe, auch war das nach oben hervortretende klare Oel nicht gänzlich verbleicht, sondern blassgelb. *(B. R. XIX. p. 260 — 269.)*

Wackenroder über Darstellung reiner Borsäure.

Es wurden nach Vorschrift der *Pharm. Bor.* 40 Grm. Borax in 100 Grm. warmem Wasser aufgelöst, der Auflösung aber 10 Grm. rectificirte conc. Schwefelsäure hinzugemischt. Die nach 24 Stunden ausgeschiedene Borsäure wurde durch ein Filtrum abgesondert, mit kaltem Wasser mehrere Male abgespült, wieder in wenig heissem Wasser aufgelöst und zum Krystallisiren gebracht. Nachdem sie abermals mit kaltem Wasser auf dem Filtrum etwas abgewaschen und bei gelinder Wärme, etwa von 30° C., getrocknet worden, betrug ihr Gewicht 14,34 Grm., also beinahe 36 p. c. des aufgewendeten Borax. Aus den Waschwassern und den Mutterlaugen wurde auf gleiche Weise noch eine zweite Portion Borsäure, an Gewicht 5 Grm. gewonnen; indessen war diese noch stark mit Schwefelsäure verunreinigt. Die zuerst erhaltene Borsäure konnte dagegen für so rein gehalten werden, wie es die Pharmakopöe verlangt; denn etwa 10 Gran derselben in hinreichendem Wasser aufgelöst, gaben mit einer verdünnten Lösung von Chlorbaryum nur eine ziemlich starke Trübung, die erst beim Stehen der Flüssigkeit in einen keineswegs bedeutenden Niederschlag überging. Hierbei entstand nun die Frage, ob dieser Rückhalt von Schwefelsäure an die Bors. gebunden, oder als schwefels. Natron beigemischt sei. Dieses konnte mittels des neutralen salpeters. Quecksilberoxyds ausgemittelt werden. Die verdünnte Auflösung dieses Reagens giebt nämlich mit sehr wenig Schwefelsäure eine sehr geringe gelbe, oder auch wohl gar keine Trübung, während eine Spur von schwefelsaurem Natron einen verhältnissmässigen Niederschlag hervorbringt. Die Borsäure giebt damit nur einen geringen weissen Niederschlag, auch hebt sie die Reaction der freien Schwefelsäure fast ganz, aber die des schwefelsauren Natrons gar nicht auf. Da nun eine Auflösung der obigen Borsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxyd nur eine geringe weisse Trübung und erst nach Verlauf von 24 Stunden einen geringen, weisslichgelblichen, flockigen Niederschlag gab, und da derselbe Erfolg statt hatte, wenn der Auflösung zuvor ein wenig Schwefelsäure beigefügt worden, während der geringste Zusatz von schwefelsaurem Natron die Erzeugung eines starken, pulverigen, intensiv citronengelben Niederschlags bewirkte: so folgt, dass die Borsäure keine Spur von schwefelsaurem Natron enthielt. Es ist daher klar, dass Auflösen der Borsäure in Spiritus keine Reinigung derselben bewirken kann, es sei denn durch eine Zerstörung der Schwefelsäure durch den Weingeist in erhöhter Temperatur. Man würde dasselbe leichter erreichen, wenn man der in ihrem Krystall- und Hydratwasser schmelzenden Borsäure ein Minimum von einem beständigeren organischen Stoffe, z. B. Zucker, hinzufügte. Durch bloses Glühen in einem Platintiegel wurde ihr nicht die letzte Spur von Schwefelsäure entzogen.

Die angeführten Ungelegenheiten glaubte man durch Anwendung der Salzsäure beseitigen zu können. Zu einer noch warmen Auflösung von 40 Grm. Borax in 100 Grm. Wasser wurden 25 Grm. Salzsäure von der gewöhnlichen Stärke hinzugemischt. Nach 24 Stunden wurde die auskrystallisirte Säure durch ein Filtrum getrennt und einige Male mit kleinen Mengen kalten Wassers abgewaschen. Sie wurde durch Auflösen in wenigem heissen Wasser, Umkrystallisiren und Abwaschen mit kaltem Wasser gereinigt, hierauf getrocknet, und wog alsdann 17 Grm. Die Mutterlaugen und Abwaschwasser lieferten noch 3 Grm. getrocknete Borsäure von derselben Beschaffenheit, was denn zusammen 50 p. c. des verbrauchten Borax ausmacht. Es leidet jedoch keinen Zweifel, dass von den verloren gegangenen 14 bis 15 p. c. Borsäure der grössere Theil noch leicht würde abzuscheiden gewesen sein, wenn grössere Mengen von Borax zu zerlegen für passlich gehalten wäre. Beide Portionen der Borsäure zeigten sich übrigens so rein von Salzsäure oder Chlornatrium, dass eine Auflösung von 10 Gran derselben in W. mit salpeters. Silberoxyd nur ganz schwach opalisirte und erst nach langem Stehen einige höchst geringe Flocken von Chlorsilber absetzte. Rührte diese unbedeutende Spur des Chlors nur von anhängender Salzsäure her, so musste die Borsäure durch Schmelzen und Glühen in einem Platintiegel vollkommen davon befreit werden. Ein Versuch wiess die Richtigkeit dieser Voraussetzung nach. War demnach nur Chlorwasserstoffsäure das Verunreinigende, so konnte wahrscheinlich das Glühen vermieden und durch das blosse Verwitternlassen der Borsäure bei allmälig bis zu einigen Graden über 100° C. steigenden Wärme ersetzt werden. Dass man aber hierzu eine Porcellanschale ohne alle Befürchtung einer Verunreinigung der Borsäure benutzen könne, ist klar. Die in dieser Hinsicht angestellten Versuche gaben ein völlig befriedigendes Resultat. Die so verwitterte Borsäure erwies sich nämlich als chemisch rein. *(Arch. der Pharm. XXI. p. 313—318.)*

Ueber die Respiration der keimenden Samen, von Edward und Colin.

Die Respiration der Pflanze, sowohl der keimenden, als der entwickelten, ist ein Process, über dessen Hergang man nur einige unzweifelhafte Thatsachen kennt, nämlich die Entwicklung der Kohlens. beim Keimen, die Entwicklung von Kohlens. aus dem Blatte bei Nacht, die Absorption von Kohlens. und Entwicklung von Sauerstoff aus dem Blatte bei Tage. Man hat diese Processe immer nur durch einfache Bildung und Zersetzung von Kohlensäure unter Concurrenz der atm. Luft erklärt, aber nie die Rolle des Wassers bei diesen Processen berücksichtigt. Die ganze Angelegenheit bedurfte daher einer Revision, welcher sich die Verf. unterzogen haben.

Ihre ersten Versuche beschränken sich auf die Feststellung Dessen, was beim Keimen der Samen unter W. absorbirt und entwickelt wird. Sie führen zu dem Schlusse, dass der keimende Samen W. zersetze, der so frei gewordene Wasserstoff ganz oder z. Th. von dem Samen absorbirt werde, dagegen der Sauerstoff mit einem Th. des Kohlenstoffs im Samen Kohlens. bilde, welche sich, z. Th. wenigstens entwickele. Der Versuch selbst ward auf folgende Weise angestellt:

Ein Ballon mit engem Halse wurde mit 3 — 4 Litres W. gefüllt und 40 Stück grosse, tadellose Bohnen in das W. gebracht, an den Hals aber eine doppelt gebogene, mit W. gefüllte und in einem ebenfalls mit W. gefüllten Cylinderglase mündende Röhre gefügt, so dass die Bohnen nur mit dem W. und der darin enthaltnen Luft communiciren konnten. — Es zeigte sich bald eine immer zunehmende Entwicklg. von Gasbläschen an den Samen, obgleich diese vorher im W. gerieben worden waren, um alle mechanisch anhängende Luft zu entfernen. Nach ungefähr 4 Tagen wurden die Bohnen gewogen; man fand, dass sie 120 p. c. ihres Gewichts W. aufgenommen hatten; in die Erde gepflanzt gingen sie alle ohne Ausnahme gut auf. — Das über dem W. angesammelte Gas betrug nicht mehr als 0,02 — 0,04 Litres, aber das W. selbst entwickelte beim Kochen weit mehr, nämlich 0,55 Litres. Vor dem Versuche hatte das W. etwa 0,075 L. Luft enthalten. Von den 155 L. Gas waren 0,48 Kohlens., etwa 0,0025 Sauerstoff und 0,565 schien Stickstoff zu sein. (*Comptes rendus* 1838. *Sec. Sem. No.* 22.)

Blutanalysen von J. Fr. Simon.

Die hier mitzutheilenden Analysen schliessen sich an die 7 im vorigen Jahrgange S. 407 mitgetheilten an. Das Untersuchungsverfahren wurde seitdem nur in so fern abgeändert, als man zum Auffangen des Blutes nicht mehr ein Becherglas und zur Abscheidung des Faserstoffs einen Quirl anwendete, sondern, nach Vorschlägen Anderer, ein zu verschliessendes Gefäss nahm, und durch Schütteln mit Metallstücken die Gerinnung des Faserstoffs bewirkte. Ein weisses Glas mit zollweiter, mit einem eingeriebenen Stöpsel zu verschliessender Oeffnung, in welchem Glase sich einige etwa $\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser grosse, an den Kanten eingeschnittene platte Zinnstücke befinden, wird mit dem frischfliessenden Blute gefüllt, der Stöpsel so aufgesetzt, als es bei dem Bestimmen des spec. Gew. von Flüssigkeiten geschieht, abgewischt und darauf das Glas anhaltend, aber nicht zu heftig, etwa 8 — 10 Minuten geschüttelt. Darauf wiegt man das Glas, und wenn man dessen *Tara incl.* der Zinnstücke kennt, so ist das absolute Gew. des Blutes und endlich auch sein spec. Gew. bekannt, wenn man das absolute Gew. mit dem absoluten Gew. der Menge destillirten Wassers vergleicht, welche dieselbe Flasche unter denselben Umständen füllt.

	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.
Wasser	757,600	806,898	785,000	800,563	818,900	808,809	808,809	872,000	900,000	848,200
Faserstoff	—	2,102	—	4,747	5,100	9,011	9,011	—	—	—
Fett desselben . . .	—	—	—	0,090	0,102	0,180	0,180	—	—	—
Fett des Blutes . .	3,393	3,040	2,580	5,059	2,112	3,640	3,640	2,967	4,630	9,607
Albumin	109,080	72,200	62,140	62,272	62,140	96,824	103,740	83,850	68,800	112,330
Kasein (Globulin)	106,650	89,300	80,960	95,937	80,960	61,052	54,600	21,410	13,800	21,860
Farbstoff	8,726	7,600	6,500	4,254	6,500	5,096	4,368	3,225	1,850	7,893
Extr. Materie u. Salze	14,500	7,980	12,320	12,454	12,320	16,744	14,650	6,192	2,770	2,429
Verlust	—	10,120	11,866	10,674	11,866	—	0,718	10,356	8,150	6,681
Summa	1000,000	1000,000	1000,000	1000,000	1000,000	1001,356	1000,000	1000,000	1000,000	1000,000

8. Blut von einem an Bronchitis leidenden $3\frac{1}{2}$ jährigen Mädchen, durch Blutegel entleert.

9. Blut aus der Armvene einer 8 Monat Schwangeren.

10. Menstrualblut.

11 — 14. Blut von an *Malleus humidus* leidenden Pferden. 13 u. 14 wurden von dem Pferde *sub* 12 erhalten, aber nachdem ihm mehrere Tage alle Nahrung entzogen worden war.

15. Blut von *Cyprinus Carpio;* gerinnt sehr leicht; giebt wenig Faserstoff und dieser ist mehr gallertartig, als aus Säugthierblut.

16. Blut von *Cyprinus Tinca;* eben so; enthält sichtbare Fettkügelchen.

17. Blut von *Bufo variabilis*; dem Froschblut ähnlich; der Faserstoff wie beim Fischblute. *(Arch. der Pharm. XXI. p.* 269 — 278.)

Ueber die Bereitung eines in Aegypten üblichen *oleum antiscabiosum* von Honnoraty.

Das in Rede stehende Mittel, welches nach den mitgetheilten Erfahrungen, in Form von Einreibungen (mittels damit getränkter Baumwolle) angewendet, sehr wirksam gegen die Krätze sein soll, sobald es mit der geeigneten Anwendung der Wärme (in Aegypten legt man die eingeriebenen Kranken an die Sonne) verbunden wird, ist ein schwefelhaltiges empyreumatisches Oel, welches folgendergestalt bereitet wird.

Man tränkt baumwollene oder hänfene Lumpen mit Olivenöl, windet sie um einen eisernen, etwa 1 Elle langen Stab und bestreut sie dann unter stetem Drehen des Stabs mit Schwefelblumen, bis sich ein gelber Ueberzug gebildet hat. Der Stab ragt übrigens an beiden Enden *circa* 1 Zoll aus der Umhüllung hervor; durch einige Windungen von Draht in entgegengesetzten Richtungen wird die Hülle am Stabe festgehalten. Den so vorgerichteten Stab stellt man nun unter einem gut ziehenden Kamin auf geeignete Art senkrecht so auf, dass sein unteres Ende in einer Porcellanschale steht, das obere aber festgehalten wird. Hierauf zündet man die Umhüllung an, welche, sobald die Umwicklung nicht zu fest ist und der vorhandene Zug die in Menge gebildete schweflige Säure gehörig entfernt, von selbst fortbrennt. Wo nöthig muss man jedoch das Anzünden mehrmals wiederholen. Während dieser Verbrennung sammelt sich in der Schale ein schwarzes, empyreumatisch-schweflig riechendes, syrupsdickes, sich an die Hände und Gefässe sehr anhängendes Oel an, welches leichter als Wasser, in Alkohol und Wasser ganz unlöslich, in Aether löslich, völlig neutral ist, von Salpeters. nicht verändert, von Schwefels. pechartig verdickt und in Aether unlöslich gemacht,

von Alkalien nur im Kochen ein klein wenig gelöst wird und in der Regel Reste unverbrannter Schwefelblumen suspendirt hält. — Dieses Oel ist es, welches man mittels Baumwolle einreibt, und zwar bei wunder oder offner Haut nach vorgängiger Verdünnung mit einem milden Oele.

Destillirt man dieses Oel für sich bei starker Hitze, so bleibt in der Retorte ungefähr die Hälfte desselben als schwarze, kohlige, in Aether unlösliche Masse zurück. Das Destillat ist gelb, erstarrt in der Kälte butterartig, wird bei 15—20° flüssig, riecht durchdringend, stechend, dem dippelschen Oele ähnlich, reagirt sauer, löst sich gar nicht in Wasser, etwas in kochendem Alkohol, leicht in Aether, wird von Salpeters., Schwefels. und Alkalien gar nicht verändert. (*Bull. de thérap. XVIII. p.* 111—115.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung des Stickstoffs. Luebekind schmilzt Natronsalpeter und glüht ihn in einem Tiegel so lange, bis die Masse stark alkalisch reagirt, löst dann die Masse (salpetrigs. Natron) in Wasser, giesst Salmiaklösung zu und erhitzt zum Kochen. Es bildet sich salpetrigs. Ammoniak, welches sich sofort in Stickstoff und Wasser zerlegt. Die Ausbeute an Gas ist natürlich reichlich. (*Arch. der Pharm. XXI. p.* 311.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Ein Apparat zur Fabrikation der Mineral-Wässer und moussirenden Getränke, neuerer und einfachster Construction von *circa* 100 Quart Inhalt, steht zum Verkauf. Sollte ein kaufmännisches Geschäft damit begründet werden, so könnte auf Verlangen Fertiger sich mit betheiligen. Näheres auf freie Anfragen durch die L. Voss'sche Buchhandlung in Leipzig.

Anzeige.

Pharmaceuten, welche ihrer Studien und Prüfungen wegen sich nach Berlin begeben wollen, finden in dem dortigen pharmaceutischen Institute jederzeit, insbesondere aber Ostern und Michaelis im Jahre freundliche Aufnahme, und werden ihnen die neuerdings modifizirten, überaus billigen Bedingungen auf portofreie Briefe gern mitgetheilt. Die jährlich steigende Anzahl der Mitglieder des Instituts, ist für dasselbe die beste Empfehlung.

Professor Dr. Lindes.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

18. April 1840. №. 16.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. *Pharmacopoea Danica, regia auctoritate a Collegio Sanitatis regio Hafniensi edita.* 1840.

Kl. Mitth. Einige seltene Bestandtheile von Mineralwässern. — Ameisensäure aus Korksäure. — Allgemeine pharmaceutische Angelegenheiten.

Pharmacopoea Danica, regia auctoritate a Collegio Sanitatis regio Hafniensi edita. 1840.

Ueber die Veranlassung zur Herausgabe des vorliegenden Werkes, über welches wir hier Bericht zu erstatten haben, spricht sich die Vorrede sehr genügend aus, und Niemand wird die Triftigkeit der Gründe in Zweifel ziehen. Denn die neueste, also bis jetzt zur Richtschnur dienende, dänische Pharmacopoe war vom Jahre 1805, und demnach so sehr veraltet, dass die Klage Aller darüber um so mehr als gerecht anerkannt wird, je grösser die Fortschritte sind, welche die Kunst (und Wissenschaft) in der seitdem verflossenen Zeit gemacht hat. Das Königl. Sanitäts-Collegium glaubt daher nur eine ihm schon seit lange obliegende Pflicht zu erfüllen, deren Ausführung jedoch mehrere Umstände verzögerten und verhinderten, indem es sein Bemühen war, eine nach seinem Dafürhalten dem jetzigen Standpuncte der Kunst entsprechende Pharmacopoe den Aerzten und Apothekern zu übergeben.

Hinsichtlich der Präparate und der zusammengesetzten Arzneimittel sind blos bei denen, welche wegen einer schlechten Bereitungsweise verschiedene physische Eigenschaften haben können, bestimmte Kennzeichen der Güte angegeben worden, was bei den leichter Darstellbaren, und bei denen Irrthümer nicht so leicht begangen werden können, nicht nothwendig und daher überflüssig erschien.

Den gebräuchlicheren Namen der Arzneimittel wurde es zweckdienlich erachtet noch mehrere hinzuzusetzen, wonach wohl kaum zu besorgen ist, dass sie nicht an den vorgebrachten Benennungen erkannt werden sollten.

Endlich wird darauf aufmerksam gemacht, dass die mit □ bezeichneten Arzneimittel diejenigen sind, welche in allen, auch den kleineren Officinen vorräthig sein müssen, und dass die mit 3 Kreuzen ††† bezeichneten Gifte und heroïschen Arzneimittel bei der Aufbewahrung und Dispensirung die besondere Sorgfalt des Apothekers erfordern. Da diese in dem ersten Theile der Pharmacopoe jedem einzelnen Gifte und heroïschen Mittel beigesetzten Zeichen ††† in dem zweiten Theile bei der Correctur übergangen worden, so sei es räthlich erachtet, eine die Gifte und heroïschen Mittel des zweiten Theiles enthaltende Tabelle beizufügen. Diese Tabelle scheint aber dasselbe Schicksal wie die Zeichen ††† des zweiten Theiles erfahren zu haben, nämlich bei der Correctur übergangen worden zu sein, denn sie ist, wenigstens in dem vorliegenden Exemplare, nicht zu finden.

Auf die Vorrede folgen Vorerinnerungen. *A.* Ueber Gewicht und Thermometer. Das Dänische Pfund Medizin-Gewicht ist das alte Nürnbergische Pfund, gleich 357,66391 Französischen Grammen, also verschieden von dem Preussischen Pfunde, welches 350,78348 Französischen Grammen gleich ist. Das Maass (Dänische Pot) hält 32 Unzen. Die Thermometergrade werden nach der 100theiligen Scala oder nach Celsius bestimmt. 15 Grad ist die mittlere Temperatur. *B.* Ueber Einsammlung, Trocknung und Aufbewahrung der Vegetabilien. Alle Pflanzentheile sollen von den natürlich wachsenden Pflanzen und nicht von cultivirten gesammelt werden; sind die wildwachsenden nicht zu haben, so sollen sie getrocknet von den natürlichen Standörtern bezogen werden, wenn sie nicht durch lange Cultur gleichsam einheimisch geworden sind, wie die Cerealien und Pomaceen. Dieses Prinzip hat nicht durchweg aufrecht erhalten werden können, denn wir finden später *Herb. Melissae* und *Herb. Menth. crisp.* als *plantae in hortis cultae*, und *Herb. Menth. pip.* als *planta apud nos hortensis* bezeichnet. Die Einsammlung soll zu der Zeit geschehen, wo die Pflanzentheile am heilkräftigsten sind, und es folgen hinsichts der einzelnen Pflanzentheile die näheren Angaben. Die Aufbewahrung soll bei kleineren Parthieen in sehr gut bedeckten Kasten von Porzellan oder von verzinntem Eisenblech, bei grösseren Mengen in hölzernen Kasten geschehen, die inwendig mit Papier ausgeklebt sind; dem hierzu zu verwendenden Kleister soll, damit die Insekten abgehalten werden, Alaun, Aloë oder irgend ein anderer bitterer Stoff beigemischt werden. Diese leichter zu gebende als auszuführende Anordnung wird schwerlich den Beifall der practischen Apotheker haben, die ihre Vegetabilien nicht den Motten Preis geben wollen; hoffentlich wird es auch mit der Ausführung nicht so genau genommen werden. *C.* Specielle Regeln über einige Operationen und Präparate. Sie betreffen das Pulvern und Zerschneiden der Vegetabilien, die

Bereitung der destillirten Wässer, ätherischen Oele, der Decocte und Tincturen.

Hierauf folgen specielle Regeln, die bei Dispensirung der Medicamente in den Officinen zu befolgen sind, deren Kenntniss ohnedies dem Apotheker nicht fehlen darf. Eine Tabelle, die grössten Gaben der heroïschen Arzneimittel angebend, macht den Beschluss der Vorerinnerungen.

Die eigentliche *Materia pharmaceutica* zerfällt in zwei Theile, deren ersterer die einfachen Medicamente und diejenigen Präparate enthält, welche ausserhalb der Apotheken käuflich sind. Die Zahl der in diesem Theile aufgenommenen Heilmittel beträgt 364; von diesen sind 247 mit □ bezeichnet, müssen also in allen, auch den kleineren, Officinen vorräthig gehalten werden, was von den übrigen 117 nicht gefordert wird. Die Anordnung ist auf die Weise getroffen, dass alle *Cortices, Flores, Herbae, Radices* u. s. w. nach einander aufgeführt werden, so dass also die Pflanze, welche mehrere ihrer Theile in den Arzneischatz liefert, auch mehrmals vorkommt. Jedes dieser Heilmittel ist mit einer kurzen Beschreibung seiner hauptsächlichsten Eigenschaften versehen, und um ersichtlich zu machen, wie dieses ausgeführt worden, möge hier die Beschreibung eines Artikels folgen: □ *Asa foetida. Dyvelsdraek. Ferulae Asae foetidae (Umbelliferae, Pentandria), plantae perennis Persiae, e radice resecta obtentus succus lacteus, gummeo-resinosus, contactu aeris in grumos vel flavescentes vel e fusco roseos, tenaces mutatus; odoris foetidissimi, alliacei; saporis acris amaricantis.* Mit kleinerer Schrift wird dann noch hinzugefügt: *Optima sit odore gravissimo, cerae consistentia, plurimisque massulis albescentibus, luteis, roseis praedita; fusco-nigrescens, odore debiliori, alieno, quisquiliis inquinata, rejicienda.*

Indem wir nun zu den einzelnen Heilmitteln selbst, und zwar zuerst zu den mit □ bezeichneten, übergehen, dürfen die Forderungen an das von einer Behörde herausgegebene, den Medicinal-Personen eines ganzen Landes als Norm aufgestellte Werk sicher nicht gering gestellt werden, und hierdurch möchten auch solche Bemerkungen, die an sich geringfügig erscheinen, gerechtfertigt werden. Nur als eine solche mag die Bemerkung gelten, dass durch das ganze Werk keine bestimmte Regel hinsichts der Benennungen der Heilmittel befolgt worden, worauf wir noch besonders beim zweiten Theil zurückkommen werden. Wenn bei *Acidum sulphuricum crudum* die beiden im Handel vorkommenden Sorten unterschieden, und als Synonyme *Oleum vitrioli anglicum* und *saxonicum* hinzugefügt werden, so ist dies ganz in der Ordnung; wenn aber die Weinsteinsäure als *liquorem exhibens oleo vitrioli anglico similem* beschrieben wird, so durfte hier die eigentliche Be-

nennung der englischen Schwefelsäure durch die uneigentliche und auch unpassende Benennung des englischen Vitriolöls nicht verdrängt werden. Ganz unerklärlich bleibt es aber, wie, um die englische Schwefelsäure auf Arsenik zu prüfen, vorgeschrieben werden konnte, die mit Wasser verdünnte Säure mit hydrothionsaurem Ammoniak zu versetzen, wodurch eine braune oder gelbe Farbe erzeugt werden soll. Nur für die ersten Anfänger in der Chemie bemerken wir hier, dass das hydrothionsaure Ammoniak durch jede Säure, also auch durch die Schwefelsäure, zersetzt, dass daraus Schwefel gefällt wird, und dass das gelbe Schwefelarsen einer Flüssigkeit niemals eine braune Farbe ertheilen kann. Bei der rectificirten Schwefelsäure im 2ten Th. ist denn auch, statt des hydrothionsauren Ammoniaks, Schwefelwasserstoffwasser vorgeschrieben worden. Dass *Ammonium carbonicum crudum* auch durch Reinigung der Flüssigkeit, welche durch Destillation aus thierischen Theilen erhalten wird, gewonnen werde, war uns unbekannt, auch haben wir eine Bestätigung dieser Angabe beim Nachschlagen anderer Bücher nicht auffinden können. Bei *Ammonium carbonicum pyro-oleosum* ist diese Gewinnungsweise an der richtigen Stelle angeführt worden. Als die Mutterpflanze des *Gummi Ammoniacum* ist ganz richtig *Dorema Ammoniacum* angegeben, und als das Vaterland derselben Asien und Afrika bezeichnet worden. Soweit die dem Referent bekannt gewordenen Nachrichten reichen, ist aber die Pflanze nur in Persien und den angrenzenden Ländern zu Hause, und die älteren unrichtigen Angaben, dass die Mutterpflanze des Ammoniakgummi's in Afrika vorkomme, beziehen sich nicht auf unsere, erst in der neueren Zeit bekannt gewordene, Mutterpflanze. *Arsenicum album* wird *Arsenicum oxydulatum* genannt; diese Berichtigung, dass der weisse Arsenik ein Metalloxydul, also eine metallische Base, sei, gegen die bisher allgemeine, auf das chemische Verhalten des weissen Arseniks, so weit es bis jetzt bekannt ist, gegründete Annahme, dass er eine Säure, nämlich arsenichte Säure sei, wird, wenn sie sie sich bestätigen sollte, in den chemischen Lehrbüchern angemerkt werden müssen. Dass der weisse Arsenik beim Verflüchtigen einen knoblauchsartigen Geruch verbreiten soll, ist aber sicher unrichtig, denn dies thut nur das metallische Arsen, mithin die arsenichte Säure nur dann, wenn sie auf glühende Kohlen gestreut und dadurch zu Metall reducirt wird. Als officineller Borax wird nur das natürliche und in chemischen Fabriken gereinigte Salz aufgeführt; es wird aber nicht verhindert werden können, dass auch in den Apotheken Dänemarks, wie in denen anderer Länder, das aus Natron und natürlich vorkommender Borsäure künstlich bereitete Salz vorkomme. Auch bei *Kali nitricum* wird der künstlichen Anlagen zu Gewinnung des Salpeters gar nicht erwähnt. Jod ist ein chemisches Präparat, Phosphor dagegen eine einfache eigenthümliche Substanz; wir sehen den Grund dieser

verschiedenen Bezeichnungsweise nicht ein, da Jod eben so eine einfache eigenthümliche Substanz wie der Phosphor, und dieser eben so ein chemisches Präparat wie das Jod ist. *Magnesia carbonica, alba*, ist *Magnesia cum acido carbonico juncta;* sie ist aber nicht blos mit Kohlensäure, sondern auch mit Wasser chemisch verbunden, was um so eher angegeben werden musste, als bei manchen andern Salzen, wie bei *Alumen crudum*, *Plumbum aceticum crudum*, des Krystallwassers Erwähnung geschehen ist, was freilich wieder bei andern, wie bei *Magnesia sulphurica* und *Natrum sulphuricum*, nicht der Fall ist. *Minium* wird *Plumbum oxydatum rubrum* genannt, welches durch Brennen des gelben Bleioxyduls (Massicot) unter Zutritt der Luft bereitet wird. Auch diese Verbesserung der chemischen Nomenclatur, welcher zufolge Massicot gelbes Bleioxyd, das Minium aber Bleisuperoxydul genannt wird, kann die Zustimmung der Chemiker nicht erhalten, welche bei den Oxyden die Eigenschaft verlangen, mit andern Sauerstoffverbindungen sich, ohne eine Veränderung zu erleiden, chemisch vereinigen zu können. Diese Eigenschaft besitzt die Mennige nicht; dieselbe gehört also, da sie mehr Sauerstoff als das Oxyd enthält, zu den Superoxyden, wird aber mit Recht als Superoxydul bezeichnet, da es noch eine höhere Oxydationsstufe des Bleis, das braune Bleisuperoxyd giebt, welches sich ebenfalls nicht mit andern Sauerstoffverbindungen chemisch vereinigen kann. *Oleum jecoris Aselli* wird verlangt *colore aureo vel flavescente, odore et sapore miti.* Ohne Zweifel is dieser Leberthran weit weniger lästig für den Patienten, als der branne, indessen hat es sich in neuerer Zeit herausgestellt, dass der im Handel vorkommende helle Leberthran häufig nichts anderes als Seehundsthran ist, der kein Jod enthält, welches dem ächten Leberthran niemals fehlt, und vorzüglich einen Bestandtheil des braunen Leberthrans ausmacht, dessen medicinische Anwendung also wohl nicht ausgeschlossen sein sollte. Die Scheiden an der Wurzel der *Carex arenaria* sind nicht braun, wie bei *Carex hirta*, sondern schwarzbraun. Als eine Eigenschaft der *Resina Guajaci nativa* wird angegeben, dass dieselbe, entweder mit Wasser und arabischen Gummi verrieben oder in Weingeist aufgelöst, durch aufgegossene concentrirte Salpetersäure oder *spiritu dulcificato* grün gefärbt werde. Welche Bewandniss es aber mit dem versüssten Weingeist habe, darüber ist in der ganzen Pharmacopoe keine Auskunft zu finden, weder unter den Präparaten im zweiten Theil, noch im Register; bei *Spiritus nitrico — aethereus* fanden wir nur als synonym die in früheren Zeiten gebräuchlich gewesene Benennung: *Spiritus Nitri dulcis.* Bei dem gereinigten Schwefel soll darauf gesehen werden, dass er nicht Arsenik oder Selen enthalte, was durch die ins Pomeranzengelbe ziehende Farbe, durch den beim Verbrennen knoblauch- oder rübenartigen Geruch und durch Reagentien erkannt wird; welche?

Gehen wir die Reihe der mit □ bezeichneten Heilmittel durch, die in allen, auch den kleineren, Officinen vorräthig sein müssen, so finden wir darunter: *Cinis Fagi* — *Kali carbonicum crudum* ist natürlich ausserdem vorhanden —, *Colcothar Vitrioli*, *Flor. Tiliae*, *Lapis calaminaris* (und im 2ten Theile das daraus zu bereitende *Ungt. Lapidis calaminaris*) *Lign. Santali rabr.*, *Nihilum album*, *Orlean*, *Passulae minores*, *Rad. Ari*, *Rad. Artemisiae vulg.*, *Rad. Chinae*, *Rad. Curcumae*, *Rad. Cynoglossi*, *Sem. Amomi*, *Sem. Tanaceti*; von Talg sind 3 Sorten officinell, nämlich *Sevum bovinum* und *S. cervinum* mit □ bezeichnet, *S. ovillum* ohne das □ Zeichen. Folgende Arzneimittel sind zwar in die Pharmacopoe aufgenommen worden, dürfen aber nicht vorräthig gehalten werden: *Argentum foliatum*, *Cort. Chinae rubr.*, *Cort. Simarubae*, *Elemi*, *Folia Aurantiorum* (soll heissen: *F. Aurantii*), *Herb. Mari veri*, *Herb. Melissae*, *Herb. Polygal. amar.*, *Herb. Violae tricol.*, *Ol. Cajeput*, *Ol. Crotonis*, *Rad. Angelicae*, *Rad. Arnicae*, *Rad. Colchici*, *Rad. Colombo*, *Rad. Helenii*, *Rad. Hellebori nigri*, *Rad. Serpentar. virg.*, *Saccharum Lactis* (Zeter über eine solche Pharmacopoe, werden die Homöopathen ausrufen; denn was bleibt ihnen, wenn man ihnen den Milchzucker nimmt), *Sem. Phellandrii*, *Spongia* (wogegen *Sp. cerat.* im 2ten Th. mit □ bezeichnet sind), *Stipit. Dulcamarae*, *Succinum*, obgleich letzteres in die *Spec. fumal.* eingeht, welche in keiner Apotheke fehlen dürfen. Dergleichen Widersprüche finden sich in der Landes-Pharmacopoe Dänemarks mehrere: *Baryta sulphurica* darf nicht vorhanden sein, aber die im 2ten Th. mit □ bezeichnete *Baryta muriatica* soll daraus bereitet werden. Kalbfleisch darf in keiner Apotheke fehlen, denn *Caro vitulina* ist mit dem □ Zeichen ausgestattet, welches aber bei *Carbo animalis*, aus jenem zu bereiten, wahrscheinlich bei der Correctur übergangen ist. *Pix liquida* und *Pix navalis* sind mit □ bezeichnet, das *Ungt. piceum*, in welches der Thran eingeht, nicht. In der Vorschrift zum *Ungt. basilic. nigr.* im 2ten Th. finden wir als *Pix nigra* aufgeführt, was im 1sten Th, *Pix navalis* heisst. Die †††, durch welche die Gifte und die heroïschen Mittel bezeichnet werden, welche bei der Aufbewahrung und Dispensirung die besondere Sorgfalt des Apothekers erfordern, finden sich bei *Herb. Conii*, *Digital*, *Stramonii* u. s. w., sie sind nicht vorhanden bei *Herb.* u. *Sem. Hyoscyami*, bei *Herb. Lactucae viros.*, (giftig Laktus), *Herb. Nicotianae (odore nauseoso-narcotico)*, bei *Sem. Colchici*, wogegen *Rad. Colchici* zu den mit ††† bezeichneten Mitteln gehört. Als neue Arzneimittel wären zu bezeichnen: *Gemmae Populi*, *Hydromel (Liquor vinosus, fermentatione mellis proprio modo paratus*, also Meth), *Tutia* und *Kali chromicum* †††, bei dem zugleich das Verfahren angegeben ist, welches in chemischen Fabriken zur Bereitung dieses Salzes befolgt wird. Der

Angusturarinde ist ganz und gar die Aufnahme unter die Zahl der Heilmittel verweigert worden.

Der zweite Theil enthält die pharmaceutischen Präparate, 563 an der Zahl, von welchen 261 mit □ bezeichnet, 302 aber ohne dieses Zeichen aufgeführt sind. Von 35 *Aquae* haben 20 das □ Zeichen, und 15 sind ohne dasselbe. Unter den erstern befinden sich *Aqua Amygdalarum amararum concentrata* und *diluta*, *A. chlorata*, *A. hydrosulphurata*, *A. Laurocerasi*, *A. mercurialis nigra* (aus 1 Dr. Calomel und 30 Unzen Kalkwasser), *A. ophthalmica mercurialis* (aus 4 Gran Quecksilbersublimat, ½ Unze *Tr. Opii croc.* und 24 Unzen Rosenwasser), *A. vulneraria Thedenii*. Schon hier leuchtet eine grosse Neigung zur Aufstellung von Magistralformeln hervor, was weiterhin noch mehr hervortritt, und nicht immer auf eine Weise, welche verdiente als Muster aufgestellt zu werden. Unter den 15 Wässern ohne □ begegnen wir eine *A. ophthalmica alba*, aus schwefelsaurem Zinkoxyd, essigsaurem Bleioxyd, Rosenwasser und Kampherspiritus gemischt. Ein solches unchemisches Gemisch, das keines der verordneten Salze enthält, indem sich sogleich durch gegenseitige Zersetzung auflösliches essigsaures Zinkoxyd, und unauflösliches, daher als Niederschlag ausscheidendes, schwefelsaures Bleioxyd bilden, sollte den Neulingen in der Medizin überlassen bleiben, aber nicht mit vollem Bewusstsein in einer Landes-Pharmacopoe vorgeschrieben werden; denn es ist ausdrücklich gesagt, dass die beiden Salze abgesondert in Rosenwasser aufgelöst, die Auflösungen filtrirt, und dann zusammengemischt werden sollen, wodurch ein weisser Niederschlag hervorgebracht wird. *A. carbonata*, mit Kohlensäuregas bei 5° C. gesättigtes Wasser. *A. Kreosoti*, *A. picea*. Unter 7 Latwergen sind 2 mit □ bezeichnet. 6 Elixire, sämmtlich mit dem □ Zeichen versehen. Von 26 *Emplastra* müssen 16 vorräthig gehalten werden, unter denen auch ein *Empl. Manus Dei* vorkommt. Das *E. Lytharg. simpl.* der Preuss. Pharmacopoe heisst hier *E. commune*, und das *E. Lytharg. comp.* hat hier den gerade nicht sehr passenden Namen *E. gummosum (gummi-resinosum?)* erhalten. Unter den 10 Pflastern ohne □ fehlt das *Empl. de Lapide calaminari* nicht; *Lapis calaminaris*, *Nihilum album* und *Tutia* scheinen in Dänemark beliebte Heilmittel zu sein. 6 Vorschriften zu *Emulsio*, von denen jedoch glücklicherweise keine einzige vorräthig sein darf, welches Glück den Decocten nicht zu Theil geworden ist, denn die 5 *Decocta*, nämlich *D. album*, *D. Corticis Chinae*, *D. Cort. Chinae acidum*, *D. Cort. Chinae c. Senega* und *D. resolvens*, als mit □ bezeichnete Heilmittel, *in omnibus etiam minoribus officinis praesto esse debent*. Von Extrakten sind 40 aufgeführt, 20 mit □, 20 ohne □. Sie können durch Infusion oder durch Deplacement bereitet werden. Zur Bereitung des *Extract. Aconiti* ist das getrocknete Kraut vor-

geschrieben worden, das *E. Belladonnae* soll aber, wie *E. Conii*, *Hyoscyami* u. a., aus dem frischen Kraute bereitet werden. Soweit die Kenntnisse des Ref. reichen, kommt die Tollkirsche nur in den wärmeren Ländern Europa's wildwachsend vor, und da die in Gärten angebaute Pflauze mit Recht nicht zum medicinischen Gebrauche verwendet werden darf, so bleibt wohl nichts anderes übrig, als von der in der Note ertheilten Erlaubniss Gebrauch zu machen, in Ermangelung des frischen Krautes das getrocknete anzuwenden. Schierlings- und Bilsenkrautextrakt sollen, ausser den gewöhnlichen, auch noch in gelinder Wärme bis zur Trockne abgedampft und zu Pulver zerrieben werden, wobei das erstere *Extractum Conii maculati siccatum*, das zweite *F. Hyoscyami siccum* genannt wird. Chinaextrakte dürfen, was gewiss sehr zweckmässig ist, nicht vorräthig gehalten werden, eben so *E. Quassiae, Ratanhiae, Filicis Maris aethereum.* Das *Extractum Rhei comp.* wird aus 2 Unzen Rhabarberextrakt, 5 Drachmen Aloëextrakt und 1 Unze Jalapenseife zusammengesetzt. Zu 8 Mixturen sind Vorschriften gegeben, jedoch nicht verlangt, dass sie vorräthig gehalten werden sollen, wie *Linctus ad aphthas* (aus Borax und Rosenhonig) und *L. pectoralis.* Das ätherische Kamillenöl soll, wie alle übrigen ätherischen Oele, ohne allen Zusatz destillirt werden, dabei aber vorräthig sein, wahrscheinlich um ärztlich nicht angewandt zu werden, weil es zu theuer ist. Ausser der mit □ bezeichneten *Massa Pilularum de Cynoglosso*, in welche neben dem Hauptmittel, der Hundszungenwurzel, auch eine gleiche Quantität *Opium* und *Sem. Hyoscyami* eingeht, welcher letztere aber nicht vorräthig sein darf, da er im 1sten Th. nicht mit □ bezeichnet ist, finden sich hier noch 21 Magistralformen zu Pillen, die jedoch nicht vorräthig gehalten werden dürfen: *Pilulae Beddoes, P. narcoticae, P. toniconervinae* und zuletzt *P. aethiopicae*, die wahrscheinlich vergessen worden, der alphabetharischen Anordnung gemäss an die Spitze zu stellen, ihrer Wichtigkeit wegen aber doch nicht übergangen werden konnten, denn sie bestehen aus metallischem Quecksilber und Goldschwefel, die bis zur Tödtung des Quecksilbers zusammengerieben werden, aus Spanischer Seife, Guajakharz und Zuckersyrup. Noch reichhaltiger ist die Pharmacopoe an Vorschriften zu Pulvern, deren sie 33 mittheilt, doch sind nur *Pulv. Magnesiae comp., P. refrigerans, P. temperans camph.* und *P. vermifugus* mit □ bezeichnet. Unter 24 *Syrupi* haben nur 8 das □ Zeichen, und 16 sind ohne dasselbe. *Thea amara, Th. demulcens* und *Th. Juniperi* müssen vorräthig sein, was bei *Th. Arnicae* nicht nöthig ist. Von 69 Tinkturen sind nur 24 mit dem □ versehen; unter den Tinkturen ohne das □ Zeichen finden sich: *Tinct. Castorei moscovitici* (die *Tr. C. canadensis* ist unter den mit □ bezeichneten Tinkturen), *Tr. Castorei canadensis aetherea, Tr. Ferri acetici aetherea, Tr. Jodii, Tr. Kali hydro-*

jodici, *Tr. Moschi*, *Tr. sacra* u. s. w. *Tinct. Opii crocata* und *simplex* enthalten in einer Drachme das Auszugsfähige aus 10 Gran Opium, was mit dem von der Sleswich-Holsteinschen Pharmacopoe von 1831 vorgeschriebenen Verhältniss übereinstimmt. *Unguenta* sind 32, 13 mit □, 19 ohne □.

Nach diesem allgemeinen Ueberblick über den Inhalt des 2ten Theiles gehen wir zu den einzelnen chemisch-pharmaceutischen Präparaten über. *Acetum concentratum*, das nicht besonders aufgenommene *Acidum aceticum* vertretend, wird nach der von der Preuss. Pharmacopoe für *Acidum aceticum* gegebenen Vorschrift aus essigsaurem Bleioxyd bereitet und zwar in derselben Stärke. *Acetum dilutum*, aus 1 Th. des conc. Essigs und 7 Th. dest. Wassers gemischt, vertritt die Stelle des dest. Essigs, und soll auch statt desselben dispensirt werden. *Acid. benzoicum* soll nur durch Sublimation dargestellt werden, also die alten *Flores Benzoes*, wie sie ursprünglich in den Heilapparat eingeführt worden sind, mehr oder weniger brenzliches Oel beigemischt enthaltend, da die Sublimation so lange fortgesetzt werden soll, bis die Säure anfängt eine braune Farbe anzunehmen. Die Stärke der nicht mit □ bezeichneten Blausäure soll nach der gewöhnlichen Angabe durch das Gewicht des erzeugten Berlinerblaus bestimmt werden. Abgesehen davon, dass sich hiezu, wie es kein Geheimniss mehr ist, weit besser das Gewicht des durch salpetersaures Silberoxyd gefällten Cyansilbers eignet, so ist die in der Preuss. Pharmacopoe enthaltene unrichtige Vorschrift wiedergegeben worden, dass nämlich Eisenchlorid, hier *Murias ferricus* genannt, ein Name, der in der Pharmacopoe sonst nicht weiter vorkommt, denn das durch Auflösen des Eisenoxyds in Salzsäure zu bereitende officinelle Präparat heisst *Liquor Ferri muriatici*, zur Fällung des Berlinerblaus angewandt werden soll. Die Bildung des Berlinerblaus setzt aber, und wem sollte das noch unbekannt sein? nothwendig voraus, dass die Eisensolution zugleich Eisenchlorür und Eisenchlorid, oder ein Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz enthalten, weil sonst nicht Eisencyanürcyanid, Berlinerblau, entstehen kann, und die naheliegende Holsteinsche Pharmacopoe hat daher auch ganz richtig vorgeschrieben, dass hiezu eine Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls, die sich an der Luft oxydirt hat, verwendet werden soll. *Acidum muriaticum concentratum* von 1,145 bis 1,150 spec. Gew., durch Aufnahme des Salzsäuregases in kalt gehaltenem Wasser bereitet, giebt, mit 3 Th. dest. Wassers verdünnt, das *Acid. muriat. dilut.* von 1,03 spec. Gew., welches bei ärztlichen Verordnungen dispensirt werden soll. Zum *Acidum nitricum conc. (Spiritus Nitri fumans)* werden 100 Th. Salpeter mit 97 Th. conc. Schwefelsäure destillirt; das Destillat von 1,44 bis 1,46 spec. Gew. soll eine pomeranzengelbe Farbe haben, und eben so gefärbte Dämpfe ausgeben. Diese

Vorschrift zur Bereitung der rauchenden Salpetersäure findet sich zwar auch in der Holsteinschen Pharmacopoe, sie ist aber nichts desto weniger unrichtig, denn 100 : 97 entspricht dem Verhältniss von 1 At. salpetersauren Kalis zu 2 At. Schwefelsäurehydrat, bei welchem Verhältniss aber die Abscheidung der Salpetersäure von dem Kali schon in einem solchen Temperaturgrade erfolgt, dass die Salpetersäure unzersetzt überdestillirt, worüber jedes Lehrbuch der Chemie Belehrung ertheilt. Wenn auch bei diesem Verhältniss im Anfange der Destillation rothe Dämpfe entwickelt werden, so rührt dies von den wenigen organischen Theilchen her, die sich den der Destillation unterworfenen Substanzen beigemischt finden, daher denn auch die Entwickelung der rothen Dämpfe bald aufhört, wie jedem bekannt ist, der diese Destillation selbst vorgenommen hat, und man bei Wechselung der Vorlage dann eine ganz farblose concentrirteste Salpetersäure von 1,50 erhält. Bei *Acid. nitricum tenue*, das keine salpetrichte Säure enthalten soll, sind dagegen, nach Anleitung der Holsteinschen Pharmacopoe, auf 4 Th. Salpeter nur $2\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure vorgeschrieben, wogegen hier das Verhältniss 100 : 97, bei der vorigen aber 100 : 48,5 das richtige ist. *Acidum phosphoricum siccum* wird aus den thierischen Knochen gewonnen, und 1 Th. dieser Säure in 7 Th. dest. Wassers aufgelöst geben das *A. phosphoric. dilut.*, welches bei ärztlichen Verordnungen dispensirt werden soll. Unter den Verunreinigungen, auf welche die Phosphorsäure geprüft werden soll, ist der arsenichten Säure gar nicht gedacht, und doch kann in dieselbe nicht nur durch die Schwefelsäure, welche zur Zersetzung der thierischen Knochen angewandt wird, Arsenik hineingebracht werden, auf welche Verunreinigung der Schwefelsäure ja die Pharmacopoe im 1sten Th. aufmerksam gemacht hat, sondern es enthalten selbst die calcinirten Knochen der Menschen, Hunde, Schaafe und Ochsen, wie Orfila nachgewiesen hat, Arsenik. Die Bereitung der Phosphorsäure durch Oxydation des Phosphors hat keine Aufnahme gefunden. Die gewöhnlich vorgeschriebene Methode, den Phosphor durch Salpetersäure zu oxydiren, hat unter andern auch den Uebelstand, dass die dabei entstandene salpetrichte Säure sich etwas schwierig entfernen lässt, und bei dem nöthig werdenden langen Erhitzen der flüssigen Säure dieselbe einen solchen Grad der Concentration erreicht, dass sie das Glas, in welchem die Abdunstung der Säure geschieht, nicht selten bedeutend angreift, und dann wieder von den aufgelösten Erden durch Alkohol gereinigt werden muss. Brunner leitet daher vermittelst seines Aspirators Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft über in Zwischenräumen nachzutragenden entzündeten Phosphor, Marchand verbrennt den Phosphor im Sauerstoffgase in einem andern zweckmässigen Apparate, und Ref. hat die Verbrennung des Phosphors auf Kosten der atmosphärischen Luft folgendermaassen bewirkt: Die obere Oeffnung einer

etwas geräumigen Glasglocke wird mit einem metallenen (bleiernen), fest schliessenden Deckel geschlossen, der an zwei Stellen durchbohrt ist, von denen die eine zur Aufnahme einer etwas weiten gebogenen Glasröhre bestimmt ist, die zweite aber, um den klein geschnittenen Phosphor nachzutragen, worauf sie mit einem Korke verschlossen werden kann. Die so vorgerichtete Glasglocke wird auf eine grosse Porzellanschaale lose hingestellt, so dass der atmosphärischen Luft hinreichender Zutritt zu dem Innern der Glasglocke gestattet ist, und dann in die grosse Porzellanschaale eine kleinere, Phosphorstäbchen enthaltend, hineingebracht, und der Phosphor durch einen heissen Draht entzündet. Bei dem durch die im Deckel der Glasglocke angebrachte gebogene Glasröhre bewirkten Luftzuge werden einige wenige weisse Dämpfe fortgeführt, welche man dadurch condensirt, dass man das nach unten gebogene Ende der Glasröhre in ein etwas hohes Glas münden lässt, in welches man so viel dest. Wasser giesst, dsss das Ende der Glasröhre nicht sehr weit von der Oberfläche des Wassers absteht, welches nachher zum Auflösen der wasserleeren Phosphorsäure in Schaale und Glasglocke gebraucht wird. Das kleinere Schälchen unter der Glasglocke wird zweckmässig nach einiger Zeit mit einem andern vertauscht. Beim Auflösen der Phosphorsäure im Wasser bleibt immer etwas rothes Phosphoroxyd zurück, welches gesammelt und bei offnem Zutritt der Luft im Sandbade unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe erwärmt, und dadurch zum grössten Theil zu Phosphorsäure oxydirt wird. Die Phosphorsäure wird durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas von der arsenichten Säure und Arsensäure befreit, vom Niederschlage abfiltrirt, so lange gelinde erwärmt, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, und dann bis zum vorgeschriebenen spec. Gew. mit dest. Wasser verdünnt. Dass auch die aus thierischen Knochen bereitete Phosphorsäure von dem etwanigen Arsenikgehalte durch Schwefelwasserstoffgas befreit werden müsse, darf wohl nicht noch besonders erwähnt werden. Der Aether, auch hier noch unter dem unpassenden Namen *Aether sulphuricus* aufgeführt, soll nach der bekannten Methode, auf Zufliessen des Alkohols zu der kochenden Mischung gegründet, bereitet werden. Zum *Chinium muriaticum* sollen $1\frac{1}{2}$ Unzen schwefelsaures Chinin und $\frac{1}{2}$ Unze Chlorbaryum jedes besonders in heissem dest. Wasser aufgelöst, die Auflösungen zusammengemischt, die über dem entstandenen Niederschlage befindliche Flüssigkeit abfiltrirt, und zur Krystallisation befördert werden. Der ursprünglich von WINCKLER gegebenen Vorschrift zufolge werden 480 Th. verwittertes schwefelsaures Chinin und 139 Th. krystallisirtes Chlorbaryum genau mit einander vermischt, und einige Zeit lang bei + 40° C. mit Wasser digerirt, worauf die vom Schwerspath abfiltrirte Auflösung bei einer nicht über 40° C. gehenden Temperatur zur Krystallisation abgedunstet

wird. *Hydrargyrum muriaticum mite* soll aus einer frisch bereiteten Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls durch Chlornatrium gefällt werden, wobei die zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln, dass nicht zugleich basisch salpetersaures Quecksilberoxydul mitgefällt werde, sehr gut angegeben sind. Ref. räumt unbedenklich der Darstellung des in Rede stehenden Präparats auf dem nassen Wege den Vorzug ein vor der durch Sublimation, und ist nur zu wünschen, dass das ärztliche Bedenken über die heftigere Wirkung des auf nassem Wege dargestellten Präparats, wegen der feineren Zertheilung, überall gehoben werde. *Kali carbonicum purum* kann durch einfaches Verbrennen des rohen Weinsteins nicht gewonnen werden, und mit Recht wird daher auch nur verlangt: *sit salibus heterogeneis prope liberum.* Dass *Liquor Ammonii acetici* wieder nach Vorschrift der älteren Preuss. Pharmacopoeen durch Neutralisation von 3 Unzen kohlensauren Ammoniaks mit concentrirtem Essig bereitet, und der neutralisirten Flüssigkeit so viel dest. Wasser zugesetzt werden soll, dass das Ganze 24 Unzen wiegt, erscheint Ref. sehr billigenswerth, und bemerkt derselbe hier nur noch, dass in dem benachbarten Holstein aus derselben Salzmenge 48 Unzen des ebenfalls *Liquor Ammonii acetici* genannten Präparats gewonnen werden, so dass die Holsteinschen Kranken nur halb so viel Schweisstropfen vergiessen dürfen, als die Dänischen. *Liquor Myrrhae* bereitet man durch Digestion von 1 Th. Myrrha mit 4 Th. Meth. *Liquor Stibii muriatici* (nicht *Butyrum Antimonii*, sondern *loco Butyri Antimonii*) wird durch Kochen von 1 Th. Schwefelspiessglanz mit 3 Th. conc. Salzsäure bereitet. Zur Darstellung des *Stibium oxydatum gryseum* ist die Vorschrift der Preuss. Pharmacopoe angenommen worden; dass diese aber nicht zweckmässig sei, indem die Bildung der höheren Oxydationsstufen des Antimons nicht gut vermieden werden können, ergiebt sich daraus, dass man vielfach bemüht gewesen ist, zweckmässigere Bereitungsweisen des Antimonoxyds zu ermitteln, unter welchen, nach des Ref. Dafürhalten, die von Liebig angegebene nichts zu wünschen übrig lässt. Um ein reines arsenfreies Antimonmetall zu erhalten, hatte bekanntlich Wöhler vorgeschrieben, 1 Th. künstliches Antimon mit $1\frac{1}{4}$ Th. Salpeter und $\frac{1}{2}$ Th. kohlens. Kali zu vermengen, und in einem Tiegel zu erhitzen, wodurch antimons. und arsens. Kali gebildet werden, welches letztere durch Auswaschen entfernt, worauf das antimons. Kali mit $\frac{1}{2}$ Th. Weinstein zusammengeschmolzen, und hierbei durch die Kohle der Weinsäure das Antimon reducirt wird. Diese Methode ist in der Dänischen Pharmacopoe bei *Stibium purum* sehr vereinfacht worden; hier werden, welcher Fortschritt? Oxydation und Desoxydation in einem Prozesse vereinigt. 4 Th. Schwefelspiessglanz, 3 Th. roher Weinstein und $1\frac{1}{2}$ Th. Salpeter (schwarzer Fluss) werden gut gemischt, in einen glühenden Tiegel allmälig

eingetragen, und nach der Verpuffung noch ½ Stunde hindurch einem so starken Feuer ausgesetzt, dass vollkommnes Schmelzen eintritt. Wohin soll sich das Antimon wenden, zum Weinstein oder zum Salpeter? Hier ist schwer zu rathen. Als erste Eigenschaft des *Stibium purum* wird angeführt: *sit coloris stannei.* Wer wirklich reines Antimonmetall, wenn auch nicht selbst bereitet, so doch wenigstens gesehen hat, weiss, dass dasselbe silberweiss ist. *Sulphur stibiatum aurantiacum* wird nach folgender Vorschrift bereitet: 8 Th. gut getrocknetes schwefelsaures Natron, 4 Th. Schwefelspiessglanz und 2 Th. Kohle werden zusammengemischt und geschmolzen; die gut geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten im 8fachen Gewicht Wasser in der Siedhitze aufgelöst, kochend heiss filtrirt, und der Auflösung 1 Th. Schwefel zugesetzt, worauf man die noch warm filtrirte Auflösung in die Kälte zum Krystallisiren stellt, und durch Abdampfen der von den Krystallen abgegossenen Lauge noch mehr Krystalle zu erhalten sucht. Das krystallisirte Salz wird dann wie gewöhnlich durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Ref. gesteht, die Vorzüge dieser Bereitungsweise vor derjenigen, welche MITSCHERLICH angegeben hat, nicht einsehen zu können. *Sulphur stibiatum rubrum* soll nach derselben Vorschrift bereitet werden, wie das vorige Präparat, mit dem alleinigen Unterschied, dass der Auflösung der geschmolzenen Salzmasse in kochendem Wasser kein Schwefel zugesetzt, sondern sogleich zur Krystallisation befördert wird. Der durch Zersetzung dieses krystallisirten Salzes erhaltene Niederschlag ist Schwefelantimon, frei von Antimonoxyd, und soll es auch sein, ist aber nicht das alte Heilmittel, Mineralkermes genannt. Die Frage, ob der Mineralkermos Antimonoxyd enthalten solle oder nicht? scheint practisch keine Bedeutung mehr zu haben, da dieses früher so berühmte Heilmittel wohl kaum noch ärztlich angewendet wird. *Zincum oxydatum album* wird allein durch Brennen des metallischen Zinks bereitet, von ihm aber zugleich gefordert: *sit pulvis levissimus,* was nicht erfüllt, sehr leicht aber erreicht werden kann durch Bereitung des Präparats auf nassem Wege. Die Darstellung eines eisenfreien schwefelsauren Zinkoxydes, am besten und sichersten nach WACKENRODERS Methode, hat keine Schwierigkeit, der Beimengung basisch schwefelsauren Zinkoxydes zum Niederschlage wird bei Ausfällung durch etwas überschüssiges kohlensaures Natron in der Hitze vollständig vorgebeugt, und der fein zertheilte Niederschlag behält auch nach dem Glühen eine lockere Beschaffenheit bei. Bei *Zincum sulphuricum* bleibt der Eisengehalt unberücksichtigt, indem es hinreichend ist, die Zinksolution längere Zeit hindurch mit einer neuen Quantität metallischen Zinks in Berührung zu lassen.

Von den in die Pharmacopoe aufgenommenen, aber nicht mit □ bezeichneten Präparaten mögen hier noch erwähnt werden: *Carboneum sulphu-*

ratum (Schwefelkohlenstoff), *Ferrum pulveratum*, *Hydrargyrum jodatum* und *bijodatum*, *Morphium* und *M. aceticum*, *Sapo stibiatus*, *Strychnium* und *St. nitricum*, *Veratrinum*. *Liquor arsenicalis* muss stets vorräthig gehalten werden. *Carbo Spongiae* und *Spongia tosta* unterscheiden sich durch folgende vorgeschriebene Bereitungsweise: Beide sollen gehörig gereinigt und klein zerschnitten in einem leicht bedeckten Tiegel gebrannt werden, erstere *donec fumus non amplius exeat*, letztere *donec vapores non amplius adscendant*.

Es bleibt noch übrig, in unserm Berichte der Benennungen zu erwähnen, welche die in der vorliegenden Pharmacopoe aufgenommenen Heilmittel erhalten haben, wobei die Forderung, ein durchgehendes Prinzip festgehalten zu sehen, gewiss nicht unbillig ist. Dass neben der jetzt gebräuchlichen pharmaceutischen Benennung eines Heilmittels, eines chemischen Präparats, auch der ältere Name desselben, vorausgesetzt, dass er nicht als völlig unrichtig anerkannt sei, als Synonym aufgeführt werde, mag immerhin so lange geschehen, als es der älteren Aerzte wegen nothwendig erscheint; doch wünscht Ref. aus dem eben angeführten Grunde, dass Namen, wie *Aqua oxymuriatica*, *Acidum muriaticum oxygenatum*, *Kali muriaticum oxygenatum*, die auch hier noch vorkommen, bald mit Stillschweigen übergangen werden könnten. Als eine unabweisliche Forderung erscheint es aber dem Ref., dass neben den pharmaceutischen Benennungen die wissenschaftlichen, meistens in wenigen Worten die chemische Beschaffenheit des Präparats angebenden, aufgeführt werden, um so mehr, als diese letzteren den jüngern Aerzten bald geläufiger sein möchten, als die ersteren. Eine stabile Nomenclatur der Pharmacopoeen aufzustellen, hält Ref. für unausführbar, da die Wissenschaft nicht zum Stillstehen gebracht werden kann. Die alte pharmaceutische Nomenclatur ist, sobald sie mit dem Stande der Wissenschaft in einen zu starken Gegensatz gerathen war, durch die noch jetzt gebräuchliche verdrängt worden, welcher aber im Laufe der Jahre ihr begangenes Unrecht nicht wird unvergolten bleiben. Benennungen, wie *Aqua mercurialis*, *Aqua vulneraria Thedeni*, *Acet. saturninum*, *Ungt. saturninum*, gehören einer jetzt nicht mehr gebräuchlichen Nomenclatur an, die zugleich erfordert haben würde, dass nicht *Plumbum aceticum*, wie geschehen, sondern *Saturnus aceticus* u. s. w. hätte aufgeführt werden müssen. *Mercurius*, *sal commune* kommen nicht etwa blos als Synonyme, sondern in dem Texte der Pharmacopoe vor. Die von der neueren Chemie angenommenen Benennungen der chemischen Präparate kommen bisweilen vor, wobei aber gar keine Uebereinstimmung beobachtet, und die Benennungen oft unrichtig gewählt sind, häufiger fehlen sie ganz. Bei den Sauerstoffsalzen fehlen sie beinahe durchgängig, und kommen nur bisweilen, gleichsam ausnahmsweise,

vor, wie *Liquor Acetatis triplumbici*, *Subnitras bismuthicus*, letzteres im Dänischen: Undersalpetersyret Wismuth-Ilte genannt, wodurch aber eine unrichtige Meinung über die chemische Beschaffenheit des Präparates hervorgerufen wird. Im Texte kommen wohl noch hin und wieder dergleichen Benennungen vor, z. B. der Reagentien, deren man sich bedienen soll, wie *Nitras argenticus* (bei *Argentum nitricum* nicht als Synonym erwähnt), *Nitras baryticus etc.* Bei den Haloïdsalzen aber herrscht eine wahre Verwirrung. Im Isten Th. ist *Calx muriatica*, im 2ten Th. *Calcaria muriatica* aufgeführt, und als synonyme Beziehnng nicht *Chloretum Calcii*, sondern bei beiden das deutsche Chlorcalcium. Bei *Natrum muriaticum*, das nicht hier, sondern im Texte (bei *Argent. nitric. cryst.*) auch als *Murias natricus* vorkommt, fehlt auch das Chlornatrium, obgleich dasselbe eben so wie *Calx muriatica* als Chlorverbindung beschrieben ist. *Calcaria chlorata*, Chlorkalk, heisst auch *Chloretum Calcis*. Bei *Baryta muriatica* findet man, nicht Chlorbaryum, sondern *Chloretum Baryi*. *Hydrargyrum jodatum* heisst auch *Protojoduretum*, und *Hydrargyrum bijodatum*, auch *Deutojoduretum Hydrargyri;* die entsprechenden Benennungen *Proto-* und *Deutochloruretum Hydrargyri* sind aber bei *Hydrargyrum mur. mit.* und *corrosiv.* nicht zu finden, eben so wenig bei *Liquor Ferri muriatici.* Das *Kali hydrojodicum* ist wieder *Kalium jodatum*, Jodkalium. Bei *Ferrum hydrocyanicum* findet man nichts weiter. Das *Kali ferreo-borussicum* ist *sal ex Kalio cyanato et ferro cyanato constans.* Eben so geht es bei den Schwefelverbindungen her. *Calcaria sulphurata* ist als *Sulphuretum Calcii* bezeichnet, wogegen bei *Hydrargyrum sulphuratum, Sulphur stibiatum aurantiacum et rubrum* keine Andeutung gegeben ist, dass diese Präparate gleichfalls Schwefelmetalle sind. Ref. glaubt nun durch die gegebenen Darlegungen seine Meinung begründet zu haben, dass eine von einer Sanitätsbehörde herausgegebene Landes-Pharmacopoe mit mehr Sorgfalt hätte redigirt werden können und sollen.

Kleinere Mittheilungen.

Einige seltene Bestandtheile von Mineralwässern. Berzelius hat neuerdings im Saidschützer W. Spuren von Zinnoxyd und Kupferoxyd getroffen; das Wasser von *Hamman-Mes-Koutin* in Algier enthält nach Tripier arseniks. Erdsalze. Jetzt hat Buchner in dem vitriolischen Alaunwasser vom Silberberge bei Bodenmeis auch schwefels. Zinkoxyd gefunden. 10,000 Gr. dieses Wassers enthalten 5,33 Kali-Alaun, 1,4 schwefels. Zinkoxyd, 0,89 schwefels. Eisenoxydul, 0,17 schwefels. Kupferoxyd, 0,03 schwefels. Kalk, 021 Kieselerde, 2,92 freie Schwefelsäure und Verlust. Die Bergart des Silberbergs ist ein an Granaten, schwarzer Zinkblende und Magnetkies reicher, auch Kupferkies führender feldspathreicher Granit. *(B. R. XIX. p. 145—157.)*

Ameisensäure aus Korksäure bildet sich nach Brandes bei Destill. der letztern mit Braunstein und Schwefels. *(Arch. d. Pharm. XXI. p.* 319.)

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheiten.

Von dem k. s. hohen Ministerium des Innern ist der Anschluss der Apotheker Sachsens an den nordteutschen Apotheker-Verein, sowie die Ernennung des D. Meurer, Vorstehers der Marien-Apotheke in Dresden, zum Vicedirector desselben genehmigt worden, auch ist fast mit Gewissheit zu hoffen, dass dem Vereine eine Portovergütigung für die im Lesekreise circulirenden Bücher, so wie diess in Preussen und andern Ländern bereits der Fall ist, baldigst gestattet werden wird.

Von den Apothekern Sachsens sind bereits 83 beigetreten und es bilden dieselben 6 Kreise. Die Geschäfte der Kreisdirectoren haben gefälligst übernommen: im Dresden-Neustädter Kreise Herr Apotheker Dorn jun., im Dresden-Altstädter Herr Apotheker Ficinus, beide in Dresden, im Lausitzer Herr Apotheker Paesler in Bautzen, im Leipziger Herr Apotheker Rohde in Leipzig, im Leipzig-Erzgebirg'schen Herr Apotheker Kirsch in Penig und im Voigtländischen Herr Apotheker Goebel in Plauen. Schon circuliren in den drei zuerst gebildeten Kreisen die zum Lesen ausgewählten Journale, und in dem nächsten Monate werden auch in den übrigen Kreisen die Lesecirkel ins Leben treten.

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Apotheken-Verkauf.

Die wohleingerichtete Apotheke, reines Medizinalgeschäft, einer freundlichen Stadt des Königreichs Sachsen, zu deren Annahme eine Baarzahlung von 5000 Thlrn. erforderlich ist, soll verkauft werden.

Der Apotheker E. Gressler zu Saalfeld in Thüringen.

Gesuch.

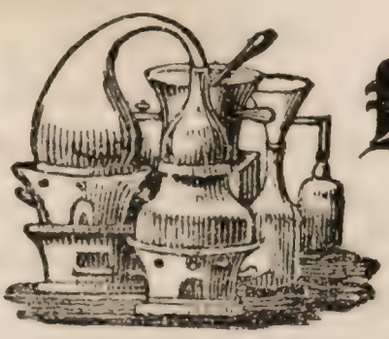
Durch eine vorigen Monat gemachte schlechte Erfahrung sehe ich mich veranlasst, recht bald anderweitig einen soliden, wohlempfohlnen Gehülfen zu engagiren.

Riesa, im April 1840.

Otto Adler, Apotheker.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



25. April 1840. № 17.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Weidmann und Schweitzer über Xylit, Mesit u. s. w. — Löwig u. Weidmann über die Einwirkung der Salpetersäure auf Mercaptan. Kl. Mitth. Verfälschung der Myrrhe. — Reinigung des Essigäthers. — Analyse des Peritonealexsudats einer Puerperalfieberkranken. — Saures schwefels. Natron statt des sauren schwefels. Kalis.

Weidmann und Schweitzer über Xylit, Mesit u. s. w.

Diese Fortsetzung der S. 165 dieses Jahrgangs abgebrochenen Abhandlung der Verf. giebt zunächst Näheres über den Mesit der Verf. und über Xylitnaphtha, Xylitharz und Xylitöl, von denen Loewig bei seiner letzten Arbeit über Holzgeist (er hatte aber Xylit vor sich) die Xylitnaphtha und das Xylitöl vor sich gehabt und analysirt hat. — Daran schliesst sich die Theorie der untersuchten Verbindungen, welche das interessante Resultat giebt, dass sich die meisten derselben als Verbindungen von Methyloxyd mit einer Oxydationsstufe des Acetyls, deren hier einige neue angenommen werden, betrachten lassen; nämlich:

Xylitnaphtha	$= C_2 H_6 O + C_4 H_6 O_{\frac{1}{2}}$	Methyloxyd	+	Acetyloxydul.
Mesit	$= C_2 H_6 O + C_4 H_6 O$	Methyloxyd	+	Acetyloxyd.
Xylit	$= C_2 H_6 O + C_4 H_6 O_{\frac{1}{2}}$	Methyloxyd	+	unteracetyligeS.
Mesiten	$= C_2 H_6 O + C_4 H_6 O_2$	Methyloxyd	+	acetylige Säure.
Essigs. Holzäther	$= C_2 H_6 O + C_4 H_6 O_2$	Methyloxyd	+	Acetylsäure.

(Mesit von Berzel. und Reichenb.)

Xylitharz könnte Acetyloxydul sein; es wird aber, so wie das Xylitöl, besser als Oxyd eines durch Umsetzung entstandenen neuen Radikals $C_{12} H_{18}$ angesehen.

Mesit. Der von den Verf. angewendete rohe Holzgeist enthielt immer nur eine geringe Menge Mesit. Dieser ist nach der Trennung des Holzgeistes von Xylit in letzterem aufgelöst, und kann durch Wasser nicht aus-

geschieden werden, weil ein Gemenge von viel Xylit mit wenig Mesit sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen lässt. Wie schon beim Xylit angeführt worden ist, kann man durch fractionirte Destillation des mesithaltigen Xylits den grössten Theil des ersteren abgeschieden erhalten, wenn man mit der Destillation so lange fortfährt, bis das Uebergehende durch Wasser getrübt wird. In der Retorte bleibt der Mesit zurück. Aus dem übergegangenen Xylit kann man bei der Reinigung desselben oft noch etwas Mesit gewinnen, wenn man die von der Verbindung des Xylits mit Chlorcalcium abfiltrirte Flüssigkeit fractionirt destillirt. Der auf diese beiden Weisen abgeschiedene Mesit wird hierauf mehrmals mit Wasser geschüttelt, um noch vorhandenen Xylit wegzubringen. Die gewaschene Flüssigkeit wird hierauf im Wasserbade destillirt. Es bleibt dabei gewöhnlich eine kleine Menge eines höchst unangenehm riechenden und bitter und zusammenziehend schmeckenden, schwer flüchtigen Körpers zurück. Nach der von KANE angegebenen Bereitung des Methols müsste dieser Stoff Methol sein. Jedenfalls kommt dabei aber noch ein anderer Stoff vor, der den eigenthümlichen Geruch und Geschmack besitzt. Der Mesit wird alsdann durch Chlorcalcium noch vollständig entwässert.

Die Zusammensetzung der mittleren Portionen des so dargestellten Mesits stimmt sehr gut mit der des aus dem Xylit erhaltenen Produkts (S. 163) überein:

C	62,31	62,94	6	458,610	62,55
H	10,57	10,77	12	74,877	10,20
O	27,12	26,29	2	200,000	27,25
	100,00	100,00		733,487	100,00

Die ersten und letzten Portionen weichen etwas von der berechneten Zusammensetzung ab, was seinen Grund darin hat, dass jene noch etwas Xylit, und diese schon eine geringe Menge von dem oben erwähnten schwerflüchtigen Körper enthielten.

Der Mesit ist farblos, leichtflüssig; er besitzt einen sehr angenehmen ätherischen Geruch und einen brennenden Geschmack. Er brennt mit einer hellleuchtenden russenden Flamme; sein Siedpunkt liegt etwas über 70°. In seiner Löslichkeit in Wasser kommt er mit dem Mesiten überein. Bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Mesit scheidet sich sogleich ein Salz aus, welches, mit einer verdünnten Säure destillirt, Essigsäure liefert. Die von dem Salze getrennte Flüssigkeit ist schön gelb gefärbt und enthält Xylitnaphtha.

Xylitnaphtha (vergl. S. 162). Im reinen Zustande stellt sie eine farblose leichtflüssige Substanz dar, die einen dem Pfeffermünzöl ähnlichen Geruch und einen brennenden Geschmack hat. Sie ist leichter als Wasser

und löst sich in demselben nur in höchst geringer Menge auf. In Weingeist, Holzgeist, Xylit und Aether hingegen ist sie leichtlöslich. Ihr Siedpunkt liegt ungefähr bei 110°. Sie brennt mit hellleuchtender russender Flamme.

	W. u. S.	Loewig.			Berechnet.
C	66,61	66,64	6	458,610	67,12
H	11,15	10,23	12	47,877	10,95
O	22,24	23,13	$1\frac{1}{2}$	150,000	21,93
	100,00	100,00	1 At. Xylitnaphta	683,487	100,00

Zwei Bestimmungen des specifischen Gewichts des Dampfes dieses Körpers gaben 4,23 — 3,65.

Nach der Berechnung ist dasselbe 3,76812, wenn man annimmt, dass sich die Bestandtheile zwei Mal verdichtet haben.

Man behandelte Xylitnaphtha mit einem Ueberschuss von Kalihydrat. Nach beendigter Einwirkung wurde die schwarzbraune Masse mit Wasser verdünnt, wobei sich ein harziges Oel ausschied. Dieses lieferte bei der Destillation mit Wasser ein schwer flüchtiges Oel, während in der Retorte Xylitharz zurückblieb. Das hierbei erhaltene Oel stimmte sowohl in seinen Eigenschaften als in seiner Zusammensetzung mit dem Xylitöl überein.

Die von dem rohen Oele getrennte wässrige Flüssigkeit wurde destillirt, wobei eine kleine Menge einer geistigen Flüssigkeit, ohne Zweifel Holzgeist, überging. In dem Rückstand waren, ausser Essigsäure, noch sehr kleine Mengen von den Nebenprodukten vorhanden, welche bei der Einwirkung von Kalium auf Xylit entstehen.

Kalium wirkt ziemlich lebhaft auf Xylitnaphtha, es entwickelt sich dabei aber kein Gas. Die Masse wird nach und nach ganz schwarzbraun und dick. Nach beendigter Einwirkung scheidet sich daraus mit Wasser ein Oel ab, das aus unzersetzter Xylitnaphtha, Xylitöl und Xylitharz besteht. In der davon getrennten Flüssigkeit war Essigsäure, eine geistige Substanz, wahrscheinlich Holzgeist und geringe Quantitäten der erwähnten Nebenprodukte enthalten.

Xylitharz (S. 161). Um dasselbe rein zu erhalten, ist es am besten, wenn man die Einwirkung des Kalis, nachdem sich einmal eine ziemliche Menge des Harzes gebildet hat, was an der braunen Farbe der Masse zu sehen ist, unterbricht, damit das Kali nicht auf das gleichzeitig gebildete Xylitöl einwirken kann. Dieses Harz entsteht auch bei der Einwirkung des Kaliums auf Xylit, und bei der des Kalihydrats und Kaliums auf Xylitnaphtha; es kann aber durch Kalium nicht so rein erhalten werden.

Im reinen Zustande ist es eine rothbraune, in der Sommertemperatur weiche und zähe, bei niedrigerer Temperatur aber spröde Masse, welche weit

unter dem Siedpunkte des Wassers vollständig flüssig wird und sich in höherer Temperatur zersetzt. Es ist schwerer als Wasser, und darin vollkommen unlöslich, hingegen leicht löslich in Weingeist, Holzgeist, Xylit und Aether; die geistige Lösung derselben reagirt nicht sauer. In Kalilösung ist es unlöslich; mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd giebt die weingeistige Lösung desselben keinen Niederschlag, durch Zusatz von Ammoniak aber wird es kaum gefällt.

C	80,00	24		1834,44	79,22
H	9,86	36		224,63	9,52
O	10,14	3		300,00	11,26
	100,00	1 At. Xylitharz		2359,07	100,00

Xylitöl (S. 162). Um dasselbe zu erhalten, lässt man eine sehr grosse Menge von Kalihydrat auf Xylit einwirken. Hierbei wird der anfänglich gebildete Mesit und die Xylitnaphtha wieder zerstört, und wenn man das Verhältniss von Kali gut getroffen hat, so besteht das Oel, welches sich beim Vermischen der mit Kali behandelten Masse mit Wasser ausscheidet, fast blos aus Xylitöl und Xylitharz. Es ist zu bemerken, dass, besonders, wenn man grössere Quantitäten des Xylitöls bereitet, dasselbe die Xylitnaphtha sehr hartnäckig zurückhält und ihren Siedpunkt bedeutend verändert.

Das reine Xylitöl ist farblos, gewöhnlich aber besitzt es eine gelbe Farbe. Es ist leichter als Wasser und in demselben fast unlöslich; in Weingeist, Holzgeist, Xylit und Aether ist es leicht löslich. Es besitzt einen bitteren brennenden Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch. Sein Siedpunkt liegt weit über 200°, wobei es ohne Zersetzung destillirt werden kann. Es brennt mit einer hell leuchtenden, stark russenden Flamme.

	W. u. S.	Löwig.			
C	79,9	81,1	12	917,22	81,22
H	10,3	10,1	18	112,32	9,94
O	9,8	8,8	1	100,00	8,84
	100,0	100,0	1 At. Xylitöl	1129,54	100,00

Wird Xylitöl mit Kalihydrat zusammengebracht, so wird die Mischung unter Erwärmung braun und zuletzt schwarz, und nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einer steinharten Masse. Ein längere Zeit so behandeltes Xylitöl wurde mit Wasser zusammengebracht, in welchem sich das Kali nur langsam mit gelbbrauner Farbe löste, und auf der Flüssigkeit sammelte sich ein dunkelbraunes Oel an, welches durch Destillation mit Wasser in ein flüchtiges Oel und in ein Harz geschieden werden konnte. Das Oel war noch unverändertes Xylitöl. Das Harz glich in seinen physikalischen Eigenschaften fast ganz dem Xylitharz, nur war es etwas schwieriger schmelzbar.

In der alkalischen Lösung waren etwas Essigsäure und Spuren von den schon mehrmals erwähnten Nebenprodukten enthalten.

Das Xylitöl wird nur sehr langsam von Kalium angegriffen; es findet hierbei keine bemerkbare Temperaturerhöhung statt, und es dauert sehr lange, bis nur eine kleine Menge von Kalium verschwunden ist, selbst wenn die Einwirkung durch gelinde Wärme unterstützt wird. Ein Gas wird hierbei nicht entwickelt, das Oel färbt sich dunkel und verdickt sich. Eine gewisse Menge des Oeles wurde so lange mit Kalium behandelt, bis dasselbe fast gar nicht mehr einwirkte. Die dunkelbraune Masse wurde dann mit Wasser vermischt, welches stark alkalisch wurde und sich rothgelb färbte, während sich auf seiner Oberfläche ein braunes Oel sammelte, das durch Destillation mit Wasser ein flüchtiges Oel gab, welches noch unverändertes Xylitöl war.

Das Harz kam in seinen Eigenschaften fast ganz mit dem Xylitharz überein, nur war es nicht so leicht schmelzbar. Die Analyse desselben gab folgendes Resultat:

C	82,82	48	3668,88	83,04
H	10,21	72	449,26	10,17
O	6,97	3	300,00	6,79
	100,00	1 At. Harz	4418,14	100,00

In der wässrigen Flüssigkeit konnte, ausser freiem Kali, etwas essigsaurem Kali und den in kleiner Menge vorkommenden Nebenprodukten, Nichts nachgewiesen werden.

Theorie. Die Eigenschaft des Xylits, je nach der Behandlung mit Schwefelsäure, Holzätherschwefelsäure oder schwefelsaurem Holzäther, und bei der Destillation mit Kleesalz und Schwefelsäure, kleesauren Holzäther zu geben, so wie durch Einwirkung von Kalihydrat in ein Kalisalz und in Holzgeist zu zerfallen, kann als ein sprechender Beweis für die Ansicht angesehen werden, nach welcher der Xylit als eine Holzätherverbindung betrachtet wird. Die Elementaranalyse des Xylits und sein specifisches Gewicht des Dampfes führen zu der empirischen Formel $C_6\ H_{12}\ O_{2\frac{1}{2}}$. Wird hiervon ein Atom Holzäther $C_2\ H_6\ O$ abgezogen, so bleibt $C_4\ H_6\ O_{1\frac{1}{2}}$, und der Xylit erscheint demnach als eine Verbindung von Holzäther mit Xylitsäure, welche als eine Oxydationsstufe des Acetyls betrachtet werden kann. Für diese Beziehung spricht auch das Verhalten des Kalihydrats zu Xylit. Bei der ersten Einwirkung desselben bildet sich blos Holzgeist und ein Kalisalz, welches nach dieser Ansicht xylitsaures Kali $\dot{K} + C_4\ H_6\ O_{1\frac{1}{2}}$ sein müsste. Die empirische Formel des so erhaltenen Salzes ist $\dot{K}_3\ C_{18}\ H_{30}\ O_7$ welche sich in die rationelle $3\ (\dot{K} + C_4\ H_6\ O_{1\frac{1}{2}}) + (C_2\ H_6\ O + C_4\ H_6\ O_{1\frac{1}{2}}$ verwandeln lässt. Die Annahme eines solchen Doppelsalzes

von xylitsaurem Kali mit xylitsaurem Holzäther wird gerechtfertigt durch die Existenz eines ähnlichen Doppelsalzes von essigsaurem Kali mit essigsaurem Holzäther. Die Ansicht, die Xylitsäure als eine Oxydationsstufe des Acetyls zu betrachten, stützt sich auf das Verhalten des eben erwähnten Doppelsalzes, von xylitsaurem Kali sich beim Auflösen in Wasser unter dem Einflusse der Luft in essigsaures Kali zu verwandeln und bei Destillation mit verdünnten nicht flüchtigen Säuren eine flüchtige Säure zu liefern, welche alle Eigenschaften der Essigsäure besitzt.

Nach dem Gesagten würden also vier verschiedene Oxydationsstufen des Acetyls angenommen werden können. Das Acetyloxyd $C_4 H_6 + O$, die Xylitsäure $C_4 H_6 + 1\frac{1}{2} O$ oder $2 C_4 H_6 + 3 O$, die Aldehydsäure $C_4 H_6 + 2 O$ und die Essigsäure $C_4 H_6 + 3 O$. Diese Verbindungen lassen sich durch folgende rationelle Namen bezeichnen: Die erste Verbindung ist Acetyloxyd, die Xylitsäure kann den Namen unteracetylige Säure erhalten, welchen früher das Acetyloxyd geführt hat, die Aldehydsäure ist acetylige Säure und die Essigsäure Acetylsäure. Mit Unteracetylsäure würde eine in dieser Reihe noch fehlende Verbindung $C_4 H_6 + 2\frac{1}{2} O$ oder $2 C_4 H_6 + 5 O$ zu bezeichnen sein. Der Xylit ist demnach unteracetyligsaures Methyloxyd $(C_2 H_6 + O) + (C_4 H_6 + 1\frac{1}{2} O)$.

Bei der Bildung des Mesits aus Xylit bleiben entweder die beiden in dem Xylit vorkommenden Radicale, Methyl oder Acetyl, bei der Zersetzung unverändert, und es wird blos dem einen oder dem andern Oxyde Sauerstoff entzogen, und zwar in diesem Falle der unteracetyligen Säure, welche in Acetyloxyd übergeht; oder es findet eine vollständige Umsetzung der in dem Xylit enthaltenen Elemente statt. Die bis jetzt über den Mesit vorliegenden Versuche berechtigen nicht zu der Annahme, dass bei seiner Bildung der zweite Fall eingetreten sei, im Gegentheile sprechen sie dafür, dass der Mesit als eine Verbindung von Methyloxyd mit Acetyloxyd angesehen werden muss; seine rationelle Formel ist dann $(C_2 H_6) O + (C_4 H_6) O$. Für diese Ansicht spricht das Verhalten von Mesit zu Kalihydrat. Es bildet sich wahrscheinlich zuerst Acetyloxydkali und Methyloxydhydrat. Nun entzieht das Acetyloxydkali noch unzersetztem Mesit Sauerstoff, und verwandelt sich so in ein Kalisalz einer höheren Oxydationsstufe von Acetyl, während der Mesit, welcher Sauerstoff verloren hat, sich in Xylitnaphtha verwandelt und erst später findet die Bildung von Xylitharz und Xylitöl statt.

Für die Bildung der Xylitnaphtha können ebenfalls die beiden für den Mesit angeführten Theorien aufgestellt werden. Aus den vorhandenen Versuchen über diesen Stoff ergeben sich sowohl Gründe für die eine als für die andere Theorie. Nach der für den Mesit angenommenen Theorie würde das Acetyloxyd im Mesit die Hälfte seines Sauerstoffs verlieren und sich in

ein Acetyloxydul verwandeln. Wird angenommen, dass wenigstens eines der im Mesit vorkommenden Radicale beim Uebergang in Xylitnaphtha zersetzt würde, so können verschiedene Erklärungen gegeben werden, von denen die folgende die grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat: Das Acetyl des Acetyloxyds, welches im Mesit enthalten ist, setzt sich beim Verlust der Hälfte des damit verbundenen Sauerstoffs in ein anderes, damit polymerisches Radical $C_8 H_{12}$ um, welches sich mit der übriggebliebenen Hälfte von Sauerstoff zu einem neuen Oxyde verbindet. Die Xylitnaphtha ist dann eine Verbindung von 2 Atomen Methyloxyd mit einem Atome dieses neuen Oxyds $2 (C_2 H_6) O + (C_8 H_{12}) O$.

Durch die Einwirkung des Kalihydrats zerfällt die Xylitnaphtha in ein Kalisalz, welches nach der Destillation mit einer nichtflüchtigen Säure Essigsäure liefert, in Xylitharz, in Xylitöl und in eine geistige Flüssigkeit, ohne Zweifel Holzgeist. Die empirische Formel des Xylitharzes ist $C_8 H_{12} O$ und die des Xylitöls $C_{12} H_{18} O$. Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Körper mit derjenigen der Xylitnaphtha, so ergiebt sich, dass der Unterschied nicht allein auf einem geringeren Sauerstoffgehalte beruht, sondern dass auch der Wasserstoff abnimmt. Die Erklärung hiervon kann nach der zuerst aufgestellten Zusammensetzung so gegeben werden, dass bei der ersten Einwirkung des Kalihydrats sich das Acetyloxydul mit Kali verbindet, während das Methyloxyd das Wasser, welches mit dem Kali verbunden war, aufnimmt und Holzgeist bildet.

Wenn die Einwirkung länger dauert, so entzieht das Acetyloxydulkali noch unzersetzter Xylitnaphtha Sauerstoff; es bildet sich ein Kalisalz einer höheren Oxydationsstufe des Acetyls; der Sauerstoff, den die Xylitnaphtha hierbei verliert, wird dem Acetyloxydul entzogen, welches in derselben enthalten ist. Ob nun der so aus dem Acetyloxydul entstandene Körper, welcher das Xylitöl ist, eine noch niedrigere Oxydationsstufe des Acetyls, ein Suboxyd desselben $3 C_4 H_6 O$ sei, oder ob sich das Acetyl in ein neues polymerisches Radical $C_{12} H_{18}$ umgesetzt habe, welches sich mit dem noch übrigen Sauerstoff zu einem neuen Oxyde $C_{12} H_{18} + O$ verbunden hat, soll dahin gestellt sein. Jedenfalls ist bei der Bildung dieses Körpers das früher mit dem Acetyloxydul vereinigt gewesene Methyloxyd nicht mit dem neuen Oxyde verbunden geblieben; dasselbe hat wahrscheinlich mit Kalihydrat eine Doppelverbindung von Methyloxydkali und Holzgeist gebildet.

Nachdem das Kalihydrat längere Zeit eingewirkt hat, wären demnach folgende Verbindungen entstanden: Holzgeist, Acetyloxydulkali, Kalisalze von höheren Oxydationsstufen des Acetyls, die Verbindung von Holzätherkali mit Holzgeist und Xylitöl. Wird dieses Gemenge von Verbindungen mit Wasser behandelt, so zersetzt sich das Acetyloxydulkali in Kali-

hydrat, welches sich in Wasser löst und in Acetyloxydul, welches als Xylitharz abgeschieden wird; das Holzätherkali wird ebenfalls zersetzt in Kalihydrat und in Holzgeist, welche sich beide in Wasser lösen; auch die acetylsauren Kalisalze lösen sich auf und das Xylitöl bleibt mit dem Xylitharze gemengt.

Wird diese Ansicht aber verworfen, und das Xylitharz für ein Oxyd eines mit dem Acetyl polymeren Radicals, z. B. $C_8 H_{12} + O$, gehalten, so muss die Zersetzungstheorie der Xylitnaphtha verändert werden. Entweder wird das Acetyloxydul erst bei der Zersetzung des Acetyloxydulkalis mit W. in das neue Oxyd umgesetzt, oder das Acetyloxydul wird schon bei der Einwirkung von Kali auf Xylitnaphtha in das Oxyd $(C_8 H_{12}) O$ verwandelt, und es bildet sich dann kein Acetyloxydulkali, sondern eine Verbindung des neuen Oxyds mit Kali. Nach diesen Annahmen muss aber ferner festgestellt werden, dass: 1 Atom Kalihydrat 2 Atome Xylitnaphtha zersetze, und 1 Atom Xylitharzkali $\dot{K} + (C_8 H_{12}) O$ entstehe, während 2 Atome Methyloxyd und 1 Atom Wasser frei werden; es kann sich also blos 1 Atom Methyloxyd in Holzgeist verwandeln. Das zweite Atom bildet in Verbindung mit noch einem anderen Atome, welches durch einen gleichen Process abgeschieden worden ist, mit einem Atome Kalihydrat die Verbindung von Methyloxydkali und Holzgeist.

Das in der Kaliverbindung vorkommende Radical muss aber dann bei weiterem Fortgange des Processes und bei der Aufnahme von mehr Sauerstoff sich wieder in Acetyl $C_4 H_6$ verwandeln, um acetylsaures Kali zu bilden, u. s. f.

Die Ansicht, dass bei der Bildung der Xylitnaphtha aus Mesit eine vollständige Umsetzung der Bestandtheile des Mesits stattgefunden habe, so dass in der Xylitnaphtha weder Methyl noch Acetyl vorkommen, hat gar nichts für sich sprechendes. Das Verhalten des Kalis zu Xylitnaphtha zeigt aufs Deutlichste, dass jedenfalls das Methyl in der Xylitnaphtha noch unverändert vorkommt. Eine Umsetzung der Elemente könnte nur das Acetyl treffen. Nach Vergleichung der verschiedenen Theorien über die Zersetzung der Xylitnaphtha durch Kalihydrat möchte wohl die folgende am wahrscheinlichsten sein: Die Xylitnaphtha ist eine Verbindung von Methyloxyd mit Acetyloxydul $(C_2 H_6) O + (C_4 H_6) O_{\frac{1}{2}}$ oder $2 (C_2 H_6) O + (2 C_4 H_6 + O)$. Bei der Zersetzung derselben durch Kali setzt sich das Acetyloxydul in Xylitharz $2 C_{12} H_{18} + 3 O$ um, welches sich mit einem Atome Kali verbindet. Das Xylitöl und Xylitharz sind Oxyde desselben Radicals $= C_{12} H_{18}$.

Das Xylitharz und Xylitöl sind daher nur Zersetzungsprodukte der Xylitnaphtha.

Bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Xylitöl erhält man acetylsaures Kali und ein Harz. Diese Zersetzung ist ohne Zweifel eine ganz ähnliche wie die schon betrachteten: Ein Atom Xylitöl entzieht mehreren Atomen Xylitöl Sauerstoff, das Radical des reducirenden Atoms setzt sich in Acetyl um, und dies bildet mit dem Sauerstoff die Acetylsäure, welche sich mit Kali verbindet, während mehrere Atome des Radicals in den Theilen, welche Sauerstoff verlieren, sich in ein noch höher polymerisches umsetzen, welches mit dem übriggebliebenen Sauerstoff ein neues Oxyd, ein Harz, bildet.

Nach dem Vorliegenden lässt sich die Einwirkung des Kaliums auf Xylit leicht übersehen. Bei der ersten Einwirkung entzieht das Kalium mehreren Atomen Xylit Sauerstoff, welcher dadurch in Mesit übergeht, das gebildete Kali zersetzt ein anderes Atom Xylit, und bildet damit xylitsaures Kali und Holzätherkali.

Geht die Einwirkung des Kaliums längere Zeit fort, so entzieht das Kalium auch dem Mesit Sauerstoff; er wird in Xylitnaphtha verwandelt, und es tritt überhaupt der ganze Reductionsprocess, wie bei der Einwirkung des Kalihydrats, nur mit einigen Modificationen ein; es bildet sich Xylitharz und Xylitöl. — Die Einwirkung des Kaliums auf reine Xylitnaphtha erklärt sich von selbst. — Bei der Einwirkung von Kalium auf Xylitöl findet ebenfalls ein ähnlicher Process statt.

Das Mesiten enthält ein halbes Atom Sauerstoff mehr als der Xylit, und seine Bildung aus demselben durch Destillation mit Schwefelsäure erklärt sich ganz einfach dadurch, dass der Xylit von der Schwefelsäure Sauerstoff aufnimmt, während sich zugleich schweflige Säure bildet. Legt man die rationelle Zusammensetzung des Xylits $(C_2\ H_6)\ O + (C_4\ H_6)\ O_{1\frac{1}{2}}$ der Erklärung dieses Processes zu Grunde, so muss entweder eine Umsetzung der in dem Xylit enthaltenen Radicale stattfinden, während zugleich noch ein halbes Atom Sauerstoff in die eine Verbindung eingeht, oder die Radicale, welche im Xylit vorkommen, bleiben beim Uebergange in Mesiten unverändert, und dann beruht die Veränderung blos darin, dass die unteracetylige Säure $(C_4\ H_6)\ O_{1\frac{1}{2}}$ des Xylits sich in acetylige Säure $(C_4\ H_6)\ O_2$ verwandelt; demnach wäre Mesiten acetyligsaures Methyloxyd $(C_2\ H_6)\ O + (C_4\ H_6)\ O_2$. Diese letztere Ansicht scheint das Verhalten des Mesitens zu Kalihydrat und Kalium, so weit dasselbe bis jetzt bekannt ist, zu unterstützen.

Dafür spricht auch der Umstand, dass das Xylit bei der Destillation mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure unter Entwicklung einer grossen Menge von schwefliger Säure essigsauren Holzäther und Essigsäure liefert.

Gegen diese Ansicht könnte jedoch eingewendet werden: Da das Me-

siten bei der Destillation mit viel Schwefelsäure keinen schwefelsauren Holzäther, und bei der Destillation mit Kleesalz und Schwefelsäure keinen kleesauren Holzäther liefert, wie der Xylit, so könnte das Mesiten auch keine Holzätherverbindung sein. Das vom Mesiten abweichende Verhalten des Xylits erklärt sich jedoch leicht dadurch, dass die im Xylit enthaltene Säure wegen ihrer schwach sauren Eigenschaften und ihrer leichten Zersetzbarkeit leichter durch andere Säuren ausgeschieden und zerstört werden kann, als dies bei der im Mesiten vorkommenden Säure der Fall ist. Es würde auch ohne Zweifel nicht gelingen, durch Destillation von Schwefelsäure und Kleesalz mit den Verbindungen des Methyloxyds mit stärkeren Säuren kleesauren Holzäther zu erhalten. *(Pogg. Ann. XLIX. p. 293 — 322.)*

Löwig u. Weidmann über die Einwirkung der Salpetersäure auf Mercaptan.

Diese Arbeit ist ein weiterer Beitrag zur Kenntniss der Schwefelverbindungen des Aethyls und ihrer Verbindungen mit den Sauerstoffsäuren des Schwefels.

Bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure verwandelt sich das Mercaptan in eine blutrothe Flüssigkeit. Diese ist eine Verbindung von Stickstoffoxyd mit Mercaptan. Sie kann auch erhalten werden, indem Stickstoffoxydgas in Mercaptan geleitet wird. Sie raucht an der Luft, entwickelt rothe Dämpfe, und zersetzt sich, besonders im Sonnenlichte, in Mercaptan und Stickstoffoxydgas. Wird Mercaptan mit verdünnter Salpetersäure destillirt, so schwimmt auf dem Destillate die ebengenannte Verbindung, und auf dem Boden befindet sich eine farblose ölige Flüssigkeit. Diese ist eine wirkliche Verbindung von schwefliger Säure mit Einfach-Schwefeläthyl.

Wird das schwefligsaure Schwefeläthyl durch Salpetersäure höher oxydirt, so geht es vollständig und ohne Spur von Schwefelsäure in Sulfäthylschwefelsäure über.

Schwefligsaures Schwefeläthyl. Um diese Verbindung in grosser Menge zu erhalten wird ein Ueberschuss von Mercaptan mit verdünnter Salpetersäure erwärmt. Es fällt nach einiger Zeit ein öliger Körper zu Boden. Mit dem Zusatz von Salpetersäure wird so lange fortgefahren, bis das Mercaptan vollständig zersetzt ist. Wendet man concentrirte Salpetersäure und nur wenig Mercaptan an, so ist die Einwirkung zu heftig und es entsteht dann fast bloss Sulfäthylschwefelsäure. Uebrigens ist eine zu kurze Einwirkung auch nicht rathsam, weil dann viel Mercaptan mit dem neuen Aether gemengt bleibt. Nach hinreichender Einwirkung der Salpetersäure

wird die heisse Säure schnell mit kaltem Wasser verdünnt, um die weitere Einwirkung zu unterbrechen, und dann von dem übrigen Producte getrennt. Um es vom Mercaptan zu befreien, wird die ölige Substanz längere Zeit zwischen 50° bis 60° erwärmt, dann mit heissem Wasser destillirt und durch Chlorcalcium entwässert.

C	30,99	31,03	31,43	4	305,74	31,53
H	6,44	6,32	6,70	10	62,40	6,43
S	41,52	41,52	41,52	2	402,33	41,45
O	21,05	31,13	20,35	2	200,00	20,59
	100,00	100,00	10,000		970,47	100,00

Das schwefligsaure Schwefeläthyl ist eine farblose ölige Flüssigkeit von höchst unangenehmen, lange haftenden, zwiebelartigen Geruch. In Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Es ist schwerer als Wasser, und lässt sich mit demselben unverändert überdestilliren. Es kocht zwischen 130° bis 140°. Bei der Destillation für sich scheint ein kleiner Theil zersetzt zu werden. Die weingeistige Lösung giebt mit weingeistigen Lösungen von Metallsalzen keine Niederschläge. Wird das schwefligsaure Schwefeläthyl mit einer Kalilösung erwärmt, so scheidet sich ein öliger Körper ab. Derselbe ist leichter als Wasser, farblos, sehr dünnflüssig, kocht über 100°, löst sich in Weingeist, und besitzt einen höchst unangenehmen Geruch, der viele Aehnlichkeit mit dem Geruch des Mercaptans hat, aber zugleich ätherisch ist. Diese Verbindung ist Doppelt-Schwefeläthyl.

C	39,18	4	305,74	39,70
H	8,46	10	62,40	8,10
S	52,38	2	402,33	52,20
	100,47			100,00

Wird von der alkalischen Flüssigkeit das Doppelt-Schwefeläthyl abdestillirt, im Rückstand das freie Kali durch Kohlensäure gesättigt und dann derselbe auf dem Wasserbade verdunstet, so zieht aus der trocknen Masse Weingeist ein Kalisalz aus, welches eine neue Säure enthält. Wird der Weingeist auf dem Wasserbade abgedampft, so bleibt eine gelbliche syrupartige Masse zurück, welche neue Spuren von Krystallisation zeigt. Wird dieses Salz einer etwas höheren Temperatur ausgesetzt, so entweicht Wasser, und nun krystallisirt es beim Erkalten in feinen Blättern und Nadeln.

Das bei 140° getrocknete Salz ist weiss; es zerfliesst an der Luft. In einer hohen Temperatur verkohlt es sich, und liefert übelriechende schwefelhaltige Producte. Die Säure in diesem Salze ist Doppelt-Schwefeläthyl-Schwefelsäure.

C	11,00	10,63	4	305,74	9,98
H	2,63	2,44	11	74,88	2,44
O	22,83	23,27	7	700,00	22,84
S	25,12	25,12	4	804,66	26,25
KaO	38,42	38,54	2	1178,93	38,49
	100,00	100,00		3065,11	100,00

Daraus lässt sich folgende rationelle Formel aufstellen:

$$2KO + (C_4H_{10}S_2 + 2SO_3) + Aq. = C_4H_{10}S_4O_6 + 2KO + Aq.$$

Eine Auflösung dieses Salzes bringt mit Sublimatlösung einen weissen und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schwarzen Niederschlag hervor. Blei-, Kupfer- und Silbersalze zeigen keine Reaction.

Ausser Doppelt-Schwefeläthyl und Doppelt-Schwefeläthylschwefelsäure entsteht bei der Zersetzung des schwefligsauren Schwefeläthyls noch Weingeist.

Sulfäthylschwefelsäure. Bereits früher vom Verf. beschrieben. In ihrem reinen Zustande stellte sie nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade eine schwere ölige Flüssigkeit dar, in welcher sich nach einiger Zeit, besonders in der Kälte, farblose, durchsichtige Krystalle bilden. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an. Sie ist mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar.

Sulfäthylschwefelsaures Kali wird am einfachsten erhalten durch Sättigen der Sulfäthylschwefelsäure mit kohlensaurem Kali. Es ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt beim Erkalten aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in farblosen, undurchsichtigen, blättrigen und schiefrigen Krystallen, welche an der Luft Feuchtigkeit anziehen. Das sulfäthylschwefelsaure Kali ist in kaltem Weingeist schwer löslich, leicht in kochendem; beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt der grösste Theil in seidenglänzenden Blättchen heraus.

Das bei 120° getrocknete Salz besteht aus:

	1.	2.	3.		Berechn.
C	17,12	15,96		4	31,48
H	3,85	4,17		12	4,00
O				5	26,67
S				2	21,47
KaO	31,64	31,28	31,02	1	31,48
					100,00

Das kryst. Salz enthält 2 At. W. — Das geschmolzene Salz ist

$$= K + C_4H_{10}O_4S_2.$$

Wird das wasserfreie Salz ein wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, so wird es braun, schäumt stark auf, und entwickelt übelriechende Zer-

setzungsproducte, während ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und Schwefelkalium zurückbleibt.

Sulfäthylschwefelsaures Natron ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt aus der heissen Lösung beim Erkalten auf gleiche Weise wie das Kalisalz. Es enthält Krystallwasser, zieht an der Luft Wasser an und zerfliesst nach einiger Zeit. In kaltem Weingeist löst es sich schwierig, und aus der gesättigten kochenden Lösung krystallisirt es beim Erkalten genau wie das Kalisalz. Es kann ohne Zersetzung nicht geschmolzen werden.

Sulfäthylschwefelsaures Ammoniak. Beim Sättigen der Sulfäthylschwefelsäure mit Ammoniak bilden sich gewöhnlich einige weisse Flocken, welche in Wasser unlöslich sind, beim Erhitzen sich verkohlen und ohne Rückstand verbrennen. Bei Abdampfen der Lösung von sulfäthylschwefelsaurem Ammoniak entweicht Ammoniak, und es entsteht ein saures Salz, welches in breiten Blättern und Tafeln krystallisirt, an der Luft zerfliesst und sich leicht in Weingeist löst.

Sulfäthylschwefelsaurer Baryt. Man vergleiche die früheren Analysen.

Sulfäthylschwefelsaurer Kalk wird erhalten durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kalk. Er ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt beim Erkalten der in der Wärme gesättigten Lösung in farblosen Krystallen, welche ganz denen des Barytsalzes gleichen. Sie enthalten Krystallwasser. Er ist luftbeständig und unterscheidet sich vom Barytsalz bloss durch seine Löslichkeit in Weingeist.

Sulfäthylschwefelsaure Bittererde ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt aus der heissen Lösung in undeutlichen säulenförmigen Krystallen. In gelinder Wärme verliert sie Wasser; löst sich leicht in Weingeist.

Sulfäthylschwefelsaures Manganoxydul ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, und krystallisirt aus der heissen gesättigten Lösung in farblosen, säulenförmigen Krystallen. Es gleicht sehr dem Bittererdesalz.

Sulfäthylschwefelsaures Eisenoxydul. Um dieses Salz zu bereiten, wird metallisches Eisen mit einer concentrirten Lösung von Sulfäthylschwefelsäure gekocht, das Eisen löst sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf. Das Salz krystallisirt in farblosen säulenförmigen Krystallen. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Sulfäthylschwefelsaures Zinkoxyd wird durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten in dendritisch an einander gereihten undeutlichen Krystallen. In Weingeist ist es leicht löslich. In feuchter Luft zieht es Feuchtigkeit an, und in trockner verwittert es.

Aus den Versuchen geht hervor, dass das krystallisirte Salz 8 Atome Wasser enthält. Beim Erhitzen bis auf 120° verliert es 2 Atome, und auf 180° verliert es noch 3 Atome. Das bei 180° getrocknete Salz enthält demnach noch 3 Atome Wasser.

Das bei 180° getrocknete Salz enthält:

	1.	2.		
C	15,63	15,33	4	15,22
H	4,92	5,25	16	4,96
O			7	34,79
S			2	20,01
ZnO	24,85		1	25,02
				100,00

Sulfäthylschwefelsaures Bleioxyd, auf gleiche Weise wie das Zinksalz dargestellt, ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt beim Erkalten seiner kochenden Lösung in farblosen Blättern und Tafeln. In Weingeist ist es schwierig löslich. In hoher Temperatur schmilzt es, bläht sich auf und giebt flüchtige Producte; im Rückstand bleibt eine grosse Menge Schwefelblei.

Das krystallisirte Salz besteht aus 2 At. sulfäthylschwefelsaurem Bleioxyd und 3 At. Wasser. Bei 120° entweicht 1 At. Wasser.

C	11,98	4	11,43
H	2,64	12	2,79
O	18,10	5	18,68
S	15,83	2	15,02
PbO	51,45	1	52,08
	100,00		100,00

Sulfäthylschwefelsaures Kupferoxyd, welches durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd erhalten wird, ist in Wasser mit blauer Farbe löslich, und krystallisirt in deutlichen hellblauen, durchsichtigen Krystallen, welche ganz dieselbe Krystallform wie das Barytsalz haben, und in Weingeist löslich sind.

Das krystallisirte Salz enthält 6 At. Wasser. Bei Erhitzen auf 120° entweichen 2 Atome.

	1.	2.		
C	14,78	15,21	4	14,46
H	5,65	5,70	18	5,31
O	36,47		8	37,80
S	19,82		2	19,01
CuO	23,28		1	23,42
	100,00			100,00

Sulfäthylschwefelsaures Silberoxyd wird durch Sättigen der Säure mit kohlens. Silberoxyd erhalten; es ist in W. leicht löslich. Beim Erkalten der heissen gesättigten Lösung gesteht es zu einer Masse von farblosen, blättrigen Krystallen; es löst sich, wie die übrigen Salze, leicht in Weingeist.

Das krystallisirte Silbersalz enthält 1 At. Wasser.

C	11,32	4	11,45
H	2,71	12	2,80
O		5	18,71
S		2	15,06
AgO	51,51	1	51,98
			100,00

Wird das krystallisirte Salz in einem Kölbchen erhitzt, so schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit und entwickelt Wasser. Erst in höherer Temperatur färbt und zersetzt es sich. *(Pogg. Ann. XLIX. p. 323 — 340.)*

Kleinere Mittheilungen.

Verfälschung der Myrrhe; von J. Kircher. Ich halte es für Pflicht, das pharmaceutische Publikum auf eine mir in neuerer Zeit mehrmals vorgekommene Verfälschung von Myrrhe aufmerksam zu machen. Es bedarf wohl keiner Erwähnung, dass viele Pharmacognosten Kirschengummi unter der Myrrhe fanden, wohl aber bedarf es einer Bemerkung, wenn man im jetzigen Handel Myrrhe antrifft, die mit $\frac{1}{5}$ in Myrrhentinctur genetztem und mit Myrrhenpulver bestreutem Kirschengummi vermengt ist. Ich glaube die uns zunächststehenden Herrn Droguisten vom Verdachte einer Verfälschung lossprechen zu können, halte mich deshalb nicht weniger berechtigt, meinen Herrn Collegen obige Bemerkung zur Beachtung anzuempfehlen. Auslesen der verdächtigen Stücke, Auskochen mit Weingeist und Unterwerfen des völlig gereinigten Gummis einer Analyse überzeugte mich deutlich von der Wahrheit meines Verdachtes. *(Originalmitth.)*

Reinigung des Essigäthers; von J. Kircher. In den meisten Hand- und Lehr-Büchern, findet man Kalkhydrat zum Reinigen des Essigäthers vorgeschlagen; ich bediene mich des Aetzkalks. Man bringt in eine tubulirte Retorte gröblich zerstossenen Aetzkalk, legt eine Vorlage an, giesst den Säure- und Wasser haltigen Essigäther hinein, verschliesst schnell, und kühlt die Vorlage gut ab. Die Destillation beginnt mit der Reaction des Wassers und der Säure auf den Kalk, nach Beendigung derselben hat man den Aether rein in der Vorlage. Verbindung scheint essigsaures Aethyloxyd mit Calciumoxyd nicht einzugehen, weil fast gar kein Verlust dabei entsteht. *(Originalmitth.)*

Analyse des Peritonealexsudats einer Puerperalfieberkranken, von Wolff. Die untersuchte Flüss. war schmutzig gelblichweiss, trübe, von unangenehm thierischem Geruch; klärte sich beim Stehen unter Absatz graulichweisser Flocken und fadigen Fasern. Die überstehende

klare weingeistige Flüss. hatte ein spec. Gew. = 1,0181 und coagulirte in der Siedhitze. — Die Flüss. enthielt in 100 Th.: 91,9875 Wasser mit Spuren von freier Essigsäure; 5,9333 Eiweiss, 0,3350 Käsestoff, 0,3017 Osmazom, 0,2767 Speichelstoff, 0,0317 Fett, 0,0133 cholesterinartiges Fett, 0,1867 milchs. Natron, 0,0629 milchs. oder essigs. Magnesia, 0,0030 Natronalbuminat, 0,5780 Chlornatrium, 0,1416 kohlens. Natron, 0,0161 schwefels. Kali, 0,0153 phosphors. Natron, 0,0113 eisenoxydhaltigen phosphors. Kalk, 0 0262 kohlens. Kalk, 0,0757 Verlust. — Die Annahme von Speichelstoff und Natronalbuminat (der Käsestoff wird durch Löslichkeit in heissem Alkohol, Ammoniak, Kali und Natron, Unlöslichkeit in Aether, Aufquellen in W. charakterisirt) gründet sich auf Folgendes: Der durch Verdampfung des Exsudats erhaltene Rückstand löste sich nicht völlig in heissem Weingeist. Das Ungelöste wurde zum Theil von Wasser aufgenommen. Diese wässtrige Lösung schied mit Säure unter schwachem Brausen Eiweiss ab, wurde von Barytsalzen und Silbersalzen schwach getrübt, von Bleiessig in dichten weissen Flocken gefällt. Daraus wird geschlossen, dass sie Speichelstoff, Natronalbuminat, kohlens. Natron und Chlornatrium enthalten habe. *(Medic. Jahrb. des österr. Staats. S.* 346—355, 521—531.*)*

Saures schwefels. Natron statt des sauren schwefels. Kalis scheint nach Hebberling neuerdings wegen der häufigen Bereitung der Salpeters. aus Natronsalpeter, zuweilen aus Unwissenheit in den Handel zu kommen. *(B. R. XIX. p.* 249.*)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Bei Leopold Voss in Leipzig erschienen so eben:

Soubeiran, E., Anleitung zu Verfertigung künstlicher Mineralwasser und ähnlicher Compositionen. Aus dem Französischen übersetzt und durch Zusätze, so wie die Formeln der vorzüglichsten deutschen Mineralwässer vermehrt. Mit 1 Steindrucktafel. 8. geheft. 12 gr.

Ehrenberg, H., Ansichten über die Gräfenberger Wassercuren, begründet auf einen längern Aufenthalt daselbst. gr. 8. geheft. 18 gr.

Ein Apparat zur Fabrikation der Mineral-Wässer und moussirenden Getränke, neuerer und einfachster Construction von *circa* 100 Quart Inhalt, steht zum Verkauf. Sollte ein kaufmännisches Geschäft damit begründet werden, so könnte auf Verlangen Fertiger sich mit betheiligen. Näheres auf freie Anfragen durch die L. Voss'sche Buchhandlung in Leipzig.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

2. Mai 1840. № 18.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Ueber destillirte Wässer, von Brendecke. — Ueber die Eigenschaft des Chlors, Schwefelkohlenstoffs, Kreosots, Eupions und der schwefligen Säure, das Leuchten des Phosphors aufzuheben, von Dr. Vogel jun. — Ueber das Verhältniss zwischen spec. Gewicht und chem. Zusammensetzung mehrerer Körper, von Ammermüller. — Ueber krystallis. Kupferoxydul, Schwefelkupfer, Bleioxyd, Antimonoxyd; über antimonige Säure, Goldschwefel und weissen Quecksilberpräcipitat, von E. Mitscherlich.

Ueber destillirte Wasser, von Brendecke.

Wir entnehmen dieser, von der Hagen-Bucholz'schen Stiftung mit der silbernen Medaille belohnten, Abhandlung zunächst die Versuche, welche sich auf das sogenannte Schleimigwerden der destillirten Wässer beziehen und von grossem Interesse sind, dann aber einige Bemerkungen über Bereitung der dest. W. durch Auflösen der Oele in Wasser und über die Aufbewahrung.

Verderben der dest. Wässer. Destillirt man aus einer gewöhnlichen Blase ätherisches Oel enthaltende Vegetabilien mit Wasser, so finden sich in dem Destillate, auch bei sorgfältiger Destillation, grössere oder geringere Mengen sehr fein zertheilter weisser leichter schleimiger Flocken suspendirt. Wurde die Destillation so rasch geleitet, dass das Wasser warm überging, war der Abkühlungsapparat unvollkommen oder der Helm von der Beschaffenheit, dass die Dämpfe nur schwierig übergehen konnten, so vermehrten sich in dem letztgenannten Falle erwähnte schleimige Flocken, in dem ersten Falle gehen sie in grössere Flocken zusammen, und indem sie noch nicht aufgelöstes ätherisches Oel umschliessen, lagern sie sich in der Ruhe am Boden der Standgefässe ab.

Erhält man bei der Destillation bedeutend mehr ätherisches Oel als das Wasser aufzulösen vermag, und sammelt man dieses, indem man das Destillat in eine an beiden Seiten offene, unten bis auf eine Linie Durchmesser

sich verengende Glasröhre destillirt, diese aber in einer in Wasser gefüllten, unten verstopften, weiteren Glasröhre so befestigt, dass sie einige Zolle oben herausragt und dass das in die weitere Glasröhre fliessende Wasser aus dieser in einer Flasche aufgefangen werden kann, so bekommt man ein ganz klares Wasser, vorzüglich wenn schon vor der Destillation eine Schicht ätherisches Oel in die engere Glasröhre gethan ist. Das von dem überdestillirenden Wasser unaufgelöste Oel nämlich sammelt sich in dem oberen Theile der engeren Glasröhre, und die schleimigen Flocken, welche das Ueberdestillirende enthält, sinken durch die Oelschicht, werden so mit dem ätherischen Oele benetzt und adhäriren hierdurch unten an der Oelschicht.

Löst man ein ätherisches Oel durch Schütteln in *Aqua destillata* und destillirt die Auflösung, so erhält man, wie bei der Destillation der ätherisches Oel enthaltenden Vegetabilien mit Wasser, ein Destillat mit mehr oder weniger sehr fein zertheilten suspendirten schleimigen Flocken.

Wenn man ätherisches Oel aus einem Dampfdestillirapparate destillirt, indem man die Wasserdämpfe auf das Oel streichen lässt, so geht dasselbe gleich anfangs über, und man erhält fast gar keine Schleimflocken im Destillate.

Nachdem bei einer sorgfältigen Destillation, sowohl der ätherisches Oel enthaltenden Vegetabilien mit Wasser oder auch auf andere vorher erwähnte Art alles Riechende übergegangen war, wurde die Destillation so verstärkt, dass das Ueberdestillirende warm überging und so jedesmal einige Maass Wasser gesammelt. Dieses war stets ganz klar. Gelinde verdampft, hinterliess es keinen Rückstand. Wurde die Destillation bei gelindem Feuer fortgesetzt, nachdem, wie oben, alles Riechende übergegangen war, so hinterliess das Destillat nach gelindem Verdunsten ebenfalls keinen Rückstand. Daraus geht hervor, dass die schleimigen Flocken nicht Stoffe der zur Destillation verwendeten Vegetabilien sind, die erst zuletzt oder bei vermehrter Hitze übergehen. Sie sind das Produkt der Zersetzung des ätherischen Oels durch das Wasser. Folgender Versuch bestätigt dieses noch: Man schüttelte ein ätherisches Oel anhaltend mit so viel *Aqua destillata*, dass sich dasselbe entweder nicht völlig oder auch ganz darin auflöste, und liess die Mischung in einem verschlossenen Glase bei einer Temp. von 10 bis 20° R. ruhig stehen, ausser dass dieses täglich einige Male wieder tüchtig geschüttelt wurde. In Verlauf einiger Wochen konnte man die Umänderung des ätherischen Oels in Schleim deutlich verfolgen. Vorzüglich bei *Oleum Foeniculi* und *Oleum fl. Aurant.* zogen sich die vom Wasser nicht aufgelösten Tröpfchen in die Länge, umhüllten sich mit Schleim und wurden nach einigen Monaten ganz darin umgeändert. Ist aber so viel unaufgelöstes ätherisches Oel da, dass dasselbe in der Ruhe wieder in eine Masse zusammenfliesst, so bildet sich kein Schleim.

Der sogenannte Blasengeruch eines destillirten Wassers rührt daher, dass sich ein Theil ätherisches Oel bei der Destillation in den Wasserdämpfen in diesen Schleim verwandelt, dieser sich an die heissen Wände des Destillirapparats niederschlägt und so erhitzt, dem Distillate den bei allen Wässern gleichen Nebengeruch mittheilt. Denn destillirt man ein schleimig gewordenes gemischtes Wasser bei starkem Feuer aus einer Glasretorte, so hat das Destillat ebenfalls Blasengeruch.

Ueber die Eigenschaften des sich bildenden Schleimes lässt sich nicht eher etwas Ausführliches sagen, bis es gelingt, sich denselben in grösserer Menge darzustellen. Denn so voluminös man ihn auch bei der Destillation der ätherischen Oele erhält, so ist doch seine Quantität äusserst gering. Der bei der Destillation von *Sem. Foeniculi*, *Hb. Salviae*, *Rad. Valerianae*, *Rad. Calami*, *Bacc. Juniperi* erhaltene Schleim lässt sich mit ätherischem Oele mischen und diese Mischung sich mit Wasser zu einer ziemlich constanten Emulsion durch Schütteln vereinigen. Er ist in Alkohol, Aether und etwas verdünnten Säuren unauflöslich. Aetzkaliflüssigkeit löst auch beim Erwärmen nur schwer davon auf; neutralisirt man die filtrirte Auflösung mit einer Säure, so scheidet sich das Aufgelöste in feinen weissen Flocken aus. Diese sammeln sich auf der Flüssigkeit zu einer schleimigen Schicht. Die alkalische Auflösung giebt, mit Galläpfeltinctur versetzt, einen gelbbräunlichen Niederschlag. Dampft man ein destillirtes Wasser, was schleimige Flocken enthält, eine Zeitlang gelinde ab, so werden die weissen Flocken braungrau gefärbt und sammeln sich auf dem Boden der Schaale. Nach längerem Stehen an der Luft verwandelt sich der Schleim in Humusextract (Humussäure).

Die Verwandlung des Schleims in Humusextract ist also ferner die Ursache des Verderbens destillirter Wässer. Folgende Versuche sollen dies näher erweisen:

Bringt man ein flockiges destillirtes Wasser in eine flache, nur vor Staub leicht bedeckte Schaale und lässt sie mehrere Monate lang stehen, so bräunen sich die anfangs weissen Flocken, später wird das Wasser ein wenig gelblich gefärbt.

Verdampft man einige Maass eines frisch destillirten und filtrirten Wassers sehr gelinde, so bleibt kein Rückstand, wenn bei der Destillation grosse Vorsicht angewendet war, so dass durchaus nichts aus der Blase übergesprützt ist. Nur an den Wänden der Schaale setzen sich wenige schleimige Flocken ab, die zersetztes ätherisches Oel sind, denn eine frisch bereitete Auflösung von ätherischem Oele in *Aqua destillata* verhält sich ebenso. Auch die Wässer, welche frisch aus dem Dampfapparate destillirt sind, liefern gleiches Resultat. Aber schon nach einigen Wochen erhält man

aus allen auf jede angeführte Art dargestellten Wässern einen Rückstand nach gelindem Verdampfen, wenn die Luft nicht abgeschlossen war. Bei sehr alten Wässern, wo die Luft leicht Zutritt gehabt hat, ist der Rückstand nicht unbedeutend. Derselbe war bei allen Wässern von gleicher Beschaffenheit:

Aq. Sambuci, Aq. Fl. Aurant., Aq. Chamomillae, Aq. Foeniculi, Aq. Menthae pip. und *crisp., Aq. Melissae, Aq. Juniperi, Aq. Salviae, Aq. Petroselini, Aq. Valerianae* wurden besonders darauf geprüft. Dieser Rückstand hatte folgende Eigenschaften: Er war von brauner Farbe, von bitterem Geschmack, überzog sich beim Verdunsten zur Trockne mit einer dunklern Haut. Ganz zur Trockne abgedunstet und wieder mit Wasser behandelt, hinterliess er einen pulvrigen schwarzbraunen Rückstand, der in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren unauflöslich war. Das in Wasser Auflösliche gab mit Bleiessig einen braunen Niederschlag, und die überstehende Flüss. wurde farblos. Zinnoxydulauflösung gab dieselbe Reaction.

Bereitung. Der Verf. ist ein Vertheidiger der mit äth. Oele nachgeahmten Wässer, da sie weniger leicht verderben, als selbst die durch Dampfdestillation bereiteten. Die Nachtheile, welche ein dest. Wasser durch die Essigbildung erhält, wenn es durch Auflösen des ätherischen Oels in etwas Alkohol und Zumischung dieser Auflösung zu *Aqua destillata* dargestellt ist, sind mehrfach gerügt worden. Fürchtete man blos den Essigsäuregehalt der Wässer, so könnte man statt des Alkohols etwas Aether nehmen. Uebrigens ist alles vorherige Auflösen des ätherischen Oels überflüssig.

Mehrere Wässer lassen sich auch bis jetzt nur durch Destillation bereiten, indem man deren ätherische Oele theils kaum darstellen, theils nur schwierig unverfälscht haben kann. Solche Wässer sind *Aqua Sambuci, Aq. Asae foetidae, Aq. Fl. Aurantii, Aq. Melissae, Aq. Opii, Aq. Rubi Idaei.* Und gerade fast bei allen diesen Wässern muss man am meisten die Schleimbildung bei der Destillation zu vermeiden suchen. Denn das wenige ätherische Oel, was die dazu angewendeten vegetabilischen Soffe enthalten, würde bei fehlerhafter Bereitung grösstentheils in Schleim umgeändert werden. Auch durch Cohobation über neue Quantitäten vegetabilischer Stoffe wird man seinen Zweck, ein kräftiges Wasser zu erhalten, nur unvollkommen erreichen, wenn nicht wieder die Schleimbildung verhindert wird.

Aufbewahrung. Um die Wässer lange Zeit zu conserviren, ist es wesentlich, dass sie viel unaufgelöstes suspendirtes ätherisches Oel enthalten. Dies schützt am besten vor dem Verderben. Zum täglichen Gebrauche in der Apotheke hat man nur nöthig, nach Massgabe des Verbrauchs eine Quantität durch ordinaires Druckpapier abzufiltriren und das im Filter mit etwas Wasser zurückbleibende ätherische Oel ins Vorrathsgefäss zurückzu-

spülen. Sammelt sich mit der Zeit das ätherische Oel im Vorrathsgefässe bedeutend, so kann man zum beliebigen Gebrauche einen Theil davon abnehmen.

Es ist zweckmässig, die Wässer auf zweierlei Art in den Vorrathsgefässen aufzubewahren. Die Wässer nämlich, welche man leicht mit einer Quantität unaufgelösten ätherischen Oels destillirt erhalten oder solches echt denselben zusetzen kann, thue man in Gefässe, welche gut verkorkt werden müssen. Wo dies nicht der Fall ist, verkorkt man die Gefässe nicht, sondern bindet blos Papiertecturen über die Mündungen derselben, wenn nicht besondere Flüchtigkeit des ätherischen Oels dieses verbietet. Bei *Aq. Melissae*, *Aq. Rosarum*, *Aq. Juniperi* und *Aq. Sambuci* ist das blosse Ueberbinden von Tecturen rathsam: denn es ist doch besser, dass der im Wasser enthaltene oder sich bildende Schleim in Humusextract verwandelt werde, als dass derselbe, wie es sonst geschehen würde, faul wird und so das Wasser ganz untauglich macht. Ueberhaupt aber müssen solche Wässer nur auf kurze Zeit vorräthig gehalten werden.

Die *aq. vinos.* schützt der Alkoholgehalt vor dem Verderben. Hat die Luft Zutritt, so bildet sich allmälig Essigsäure und enthielt das frische Wasser viel ätherisches Oel aufgelöst, so scheidet sich bei fortschreitender Essigbildung ätherisches Oel ab. Besonders beobachtete der Verf. dies bei einer *Aq. Menthae pip. vinosa.* Es hatte solches fast die Stärke des destillirten Essigs erhalten, war wasserklar, schmeckte noch stark nach Pfeffermünzöl, und am Boden der Flasche lag ätherisches Oel in sehr fein zertheiltem Zustande. Schleimige Theile waren nicht gebildet worden. *(Arch. der Pharm. XXI. p.* 296—301.*)*

Ueber die Eigenschaft des Chlors, Schwefelkohlenstoffs, Kreosots, Eupions und der schwefligen Säure, das Leuchten des Phosphors aufzuheben von Dr. Vogel jun.

Bekanntlich hat Graham nachgewiesen, dass Schwefelwasserstoff, Chlor und ölbildendes Gas die langsame, von Leuchten begleitete Oxydation des Phosphors verhindern, wenn sie der Luft beigemischt werden. Der Verf. hat über das Chlor und einige andre Körper in dieser Beziehung folgende Versuche angestellt, in denen, wo nichts Anderes ausdrücklich bemerkt ist, die Temperatur + 8—10° R. war.

Man brachte ein Stück Phosphor, an der Spitze eines Glasrohrs befestigt, in eine graduirte, durch Wasser gesperrte Glocke, welche 25 Cubikzoll Luft enthielt. Als der Phosphor in dieser Luft bei einer Temperatur von +

12,5° C. ruhig leuchtete, fügte man 3,5 Cubikzoll Chlorgas hinzu, wodurch das Leuchten im Dunkeln nach einer Minute gänzlich aufhörte. Nachdem aber 1,5 Cubikzoll Chlorgas durch das Wasser wieder aufgelöst war, fing der Phosphor allmälig wieder an, im Dunkeln zu leuchten.

Wird zu einer Luft der 5te oder auch nur der 6te Theil ihres Volumens Chlorgas gesetzt, und dann in das Gemenge ein Stück trockner Phosphor in einem runden eisernen Löffel gebracht, so fängt er bei einer Temperatur von + 8° C. nach 2 — 3 Minuten an zu schmelzen, und wenn er vollkommen geschmolzen ist, so entzündet er sich von selbst und brennt, nun nicht mehr, wie im reinen Chlorglas, mit weisser, schwacher, sondern mit sehr lebhafter, stark leuchtender Flamme, wobei sich ausser dem Phosphorchlorid auch rothes Phosphoroxyd nebst Phosphorsäure bilden.

Der Analogie nach zu schliessen, hätte man vermuthen sollen, dass das Brom eine dem Chlor ähnliche Wirkung auf den Phosphor ausüben werde. Diese Vermuthung bestätigte sich jedoch nicht durch den Versuch. In einer Flasche mit Luft, welche Bromdämpfe enthält, leuchtet der Phosphor bei + 10° C. zwar schwächer als in reiner Luft, hört aber doch nicht ganz auf, darin zu leuchten. Wird die Temperatur bis zu + 18° C. erhöht so schmilzt der Phosphor, ohne sich indessen zu entzünden.

Einfluss des Schwefelkohlenstoffs auf das Leuchten des Phosphors. Wenn ein Stück Phosphor in einer angefeuchteten, durch Wasser oder Quecksilber gesperrten Glocke, welche 25 Cubikzoll Luft enthält, mit weissen Dämpfen umgeben ist und im Dunkeln leuchtet, so bedarf es nur eines Tropfens von Schwefelkohlenstoff, in einem offenen Gläschen unter die Glocke gebracht, um das Leuchten des Phosphors augenblicklich aufzuheben.

Wird das aus der mit Schwefelkohlenstoffdampf geschwängerten Luft zurückgenommene Stück Phosphor, ohne es abzuwaschen, in verschiedene andere Glocken mit frischer Luft gebracht, so fängt der Phosphor nicht wieder an zu leuchten. Nur nach dem Abwaschen mit Wasser und Abtrocknen desselben vermittels Filtrirpapier erhält er wieder die Eigenschaft, in frischer Luft unter Lichterscheinung langsam zu verbrennen.

Wenn mit einer Auflösung von zwei Theilen Phosphor in einem Theil Schwefelkohlenstoff ein Stück Filtrirpapier benetzt und dasselbe ins Dunkle gelegt wird, so fängt das Leuchten des benetzten Papiers erst nach einigen Minuten an, und zwar dann, wenn der Schwefelkohlenstoff gänzlich verflüchtigt ist.

Wird Phosphor mit Kreosot übergossen und lässt man die gut verschlossene Flasche an einem dunkeln Orte stehen, ohne die Temperatur zu erhöhen, so befindet sich nach 24 Stunden schon so viel Phosphor in dem

Kreosot aufgelöst, dass in demselben durch salpetersaures Silber ein schwarzer Niederschlag hervorgebracht wird und ein damit bestrichener Streifen Papier im Dunkeln bedeutend leuchtet. Das farblose Kreosot, in welchem einige Stücke Phosphor liegen, nimmt aber nach Verlauf von einigen Wochen beim Zutritt der Luft eine schwarzbraune Farbe an und wird allmälig dickflüssig. In diesem Zustande röthet es stark das Lackmuspapier und enthält eine freie Säure des Phosphors.

Als in eine Flasche von 50 Cubikzoll Luftgehalt, in welcher an der Spitze einer Glasröhre ein Stück Phosphor leuchtete, ein in Kreosot getauchter Papierstreifen gebracht wurde, ohne den Phosphor damit zu berühren, hörte der Phosphor sogleich auf, weisse Dämpfe auszustossen. Was hingegen das Leuchten anlangt, so war in den ersten Minuten keine Veränderung zu bemerken. Erst nach ungefähr 20 Minuten war ein bedeutendes Abnehmen desselben nicht mehr zu verkennen; das Leuchten verwandelte sich nach und nach in ein schwaches Glänzen, welches nach einer Stunde gänzlich verschwunden war. Erst wenn die Temperatur der Luft auf + 14° bis 16° C. erhoben wurde, bemerkte man wieder das Ausstossen weisser Dämpfe und ein schwaches Leuchten, welches vollständig wieder hervortrat, nachdem das Stück Phosphor mit vielem Wasser sorgfältig abgewaschen war.

Das Eupion verhielt sich zum Phosphor auf ähnliche Weise wie das Kreosot, nur mit dem Unterschiede, dass die Einwirkung mit geringerer Energie hervortrat. Um das Leuchten des Phosphors durch Eupion zu verhindern, musste eine etwas grössere Quantität als vom Kreosot angewendet werden. Auch dauerte es fast 2 Stunden, bis das Leuchten ganz aufgehört hatte.

Wenn man in eine mit Luft angefüllte Flasche, in welcher ein Stück Phosphor an einer Glasspitze stark leuchtet, etwa den 12ten Theil von der Luft schwefligsaures Gas streichen lässt, so hört der Phosphor nach 5 Minuten völlig auf zu leuchten, und bleibt mehrere Tage in diesem lichtlosen Zustande. Stellt man die nicht ganz hermetisch verschlossene Flasche umgekehrt in das Wasser, so dass dasselbe nach und nach eindringen und das schwefligsaure Gas auflösen kann, so fängt der Phosphor, wenn das Gas gänzlich aufgelöst ist, nur schwach wieder an zu leuchten. Die geringe Menge der schwefligen Säure, welche seine Oberfläche umhüllt, scheint hinreichend zu sein, das Leuchten zu verhindern; nur dann, wenn er gewaschen, abgetrocknet und in frische Luft gebracht wird, fängt er wieder an zu leuchten.

Erhöht man die gewöhnliche Temperatur von 10° C., so fängt der Phosphor in schwefligsaurem Gas wieder an zu leuchten und schmilzt schon bei dieser Temperatur.

Es wurde ein Stück Phosphor in eine mit liquider schwefliger Säure ganz

angefüllte Flasche gebracht und damit während 3 Wochen in Berührung gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte der Phosphor eine mehr hellgelbliche Farbe als im natürlichen Zustande angenommen, was davon herrührte, dass die Oberfläche des Phosphors mit einem gelblichen Ueberzuge bedeckt war. Durch salpetersaures Silber wurde die schweflige Säure sogleich schwarzbraun niedergeschlagen und enthielt eine Spur von Phosphor aufgelöst. *(J. f. pr. Chem. XIX. S* 394 — 401.)

Ueber das Verhältniss zwischen specifischem Gewicht und chemischer Zusammensetzung mehrerer Körper, von Ammermüller.

Vergleicht man die spec. Gewichte des Kupferoxyduls und Kupferoxyds, Zinnoxyduls und Zinnoxyds, Bleioxyds und Bleihyperoxyds, Quecksilberoxyduls und Quecksilberoxyds, des Molybdänoxyds und der Molybdänsäure, des Wolframoxyds und der Wolframsäure, des Antimonoxyds und der antimonigen Säure, der flüssigen schwefligen Säure und der wasserfreien Schwefelsäure, des Platinsulfurets und Platinbisulfurets, des Doppelt-Chlorkohlenstoffs und Dreifach-Chlorkohlenstoffs, so findet man, dass das spec. Gew. der höhern Verbindungsstufe das der niederen um einen Betrag übersteigt, welcher folgendem Gesetze entspricht:

Wenn ein Körper *A* sich mit einem Körper *B* in mehren Verhältnissen verbindet, so dass die Atomenmenge von *B* in den verschiedenen Verbindungsstufen die gleiche bleibt, während die von *A* wechselt, so ist in den verschiedenen Verbindungsstufen, in gleichem Raume, immer die gleiche Menge Gewichtstheile von *B*, während die Menge der Gewichtstheile von *A* wechselt; oder mit andern Worten, die Dichtigkeit, mit der *A* in den Verbindungen enthalten ist, verändert sich im geraden Verhältniss mit der Atomenmenge von *A* in je einem zusammengesetzten Atom. Sind die Atomenmengen von beiden Körpern wechselnd, so ist auch bei dem Körper *B* die Dichtigkeit, mit der er in den verschiedenen Verbindungsstufen enthalten ist, proportional der Menge seiner Atome in einem Atome dieser Verbindungen.

Bei weiterer Ausdehnung dieser Berechnung zeigte sich aber bald, dass dies Gesetz, so allgemein aufgestellt, nicht durchaus gültig sei, sondern Abänderungen erleide. Die Vergleichungen zwischen Wasser und Wasserstoffhyperoxyd, Doppelt-Schwefelzinn und Einfach-Schwefelzinn, Quecksilberchlorid und Quecksilberchlorür, Quecksilberbromid und Quecksilberbromür, Schwefelchlorid und Schwefelchlorür, unterarsenigem Sulfid und arsenigem Sulfid, Manganoxydul und Manganoxyd zeigen nämlich, dass bei einer Aenderung der Condensation durch die Verbindung obige Regel insofern abgeändert wird,

als man das nach der Regel sich ergebende spec. Gewicht im Verhältniss der Zu- oder Abnahme der Anzahl einfacher Atome vermindern oder vermehren muss. Die Gesetze sind also jetzt folgende:

1) Wenn zwei Körper sich nach multiplen Verhältnissen mit einander verbinden, und in diesen Verbindungen die Condensation die gleiche bleibt, so steht die Menge der Gewichtstheile in gleichem Raume, d. h. also die Dichtigkeit, mit der jeder dieser Körper in der Verbindung enthalten ist, in geradem Verhältniss zur Menge der Atome desselben in einem zusammengesetzten Atome.

2) Wenn dagegen die Condensation in den verschiedenen Verbindungen zweier Körper mit einander nicht gleich bleibt, sondern sich ändert, so geschieht dies immer so, dass ihre Zu- oder Abnahme im umgekehrten Verhältniss mit der Zu- oder Abnahme der Menge einfacher Atome im zusammengesetzten Atome geschieht, so jedoch, dass dabei zugleich das erste Gesetz gültig bleibt. Hat man z. B. m Atome A mit n Atomen B, also $m + n$ einfache Atome in je einem zusammengesetzten, und eine Condensation $= d$, so wird diese, wenn die Condensation beim Hinzukommen von ferneren p Atomen von A, also in einer Verbindung von $m + p$ Atomen A und n Atomen B nicht die gleiche bleibt, sich im umgekehrten Verhältniss mit der Zunahme der einfachen Atome im zusammengesetzten verändern. Da sich bei diesen beiden Verbindungen die Mengen der einfachen Atome in einem zusammengesetzten Atome verhalten wie $m + n : m + n + p$, so folgt, dass, wenn wir die Condensation in der zweiten Verbindung mit d' bezeichnen, sich verhalten werde:

$$d : d' = m + n + p : m + n$$

also:

$$d' = \frac{m + n}{m + n + p} . d.$$

Da aber, nach dem ersten Gesetz, die Dichtigkeit (Gewichtsmenge im gleichen Raum) von A in der zweiten Verbindung zugleich das $\frac{m + p}{m}$ von der in der ersten sein muss, so ist sie also für A, wenn die Dichtigkeit von A in der ersten Verbindung $= \delta$ ist, in der zweiten:

$$\frac{m + p}{m} . \frac{m + n}{m + n + p} . \delta.$$

Bei so vielen zutreffenden Beispielen möchte an der Richtigkeit dieses Gesetzes wohl nicht zu zweifeln sein. Bestätigt sich dessen Wahrheit durch weitere Wägungen und Rechnungen, so ist dadurch ein Mittel gewonnen, um bei starren und flüssigen Körpern aus dem specifischen Gewicht auf die Atomenmenge der einzelnen Bestandtheile einer solchen Verbindung zu schlies-

sen. Uebrigens wird durch die Resultate dieser Untersuchung die Existenz der Doppelatome bestätigt (d. h. wohl mit andern Worten, der immer klarer werdenden Nothwendigkeit, zu den Aequivalenten zurückzukehren, ein fernerer Grund hinzugefügt. *D. Red.*)

Poggendorff macht darauf aufmerksam, dass sich das Gesetz auch so ausdrücken lasse:

Die specifischen Gewichte der Verbindungen eines Radicals mit einem elektro-negativen Körper verhalten sich zu einander wie die Atomgewichte derselben, entweder geradezu oder nach Multiplication mit gewissen einfachen Brüchen. Folgende Tafel wird diesen Satz erläutern:

	Spec. Gewichte beobachtet.	Spec. Gewicht der höheren Stufe berechnet.
$\dot{C}u : \ddot{C}u$	5,749 : 6,4	6,394
$\dot{S}n : \ddot{S}n$	6,666 : 6,9	7,457
$\dot{P}b : \ddot{P}b$	8,01 : 9,19	8,586
$\dot{H}g : \ddot{H}g$	10,69 : 11,29	11,10
$\dot{M}o : \ddot{M}o$	5,666 : 3,49	6,376 = 2 × 3,188
$\dot{W} : \ddot{W}$	12,111 : 6,61	12,987 = 2 × 6,493
$\ddot{S}b : \ddot{\ddot{S}}b$	5,778 : 6,525	6,08
$\dot{S} : \ddot{S}$	1,42 : 1,97	1,774
$\dot{P}t : \ddot{P}t$	6,2 : 3,5	7,069 = 2 × 3,534
$CCl^2 : CCl^3$	1,553 : 2,0	1,769
$\dot{H} : \ddot{H}$	1,00 : 1,452	1,889 = $\frac{4}{3}$ × 1,417
$\acute{S}n : \ddot{S}n$	5,267 : 4,415	6,398 = $\frac{3}{2}$ × 4,265
$HgCl : HgCl^2$	7,14 : 5,42	8,203 = $\frac{3}{2}$ × 5,469
$HgBr : HgBr^2$	7,307 : 5,920	9,344 = $\frac{3}{2}$ × 6,230
$SCl : SCl^2$	1,7 : 1,68	2,590 = $\frac{3}{2}$ × 1,627
$\ddot{A}s : \ddot{A}s$	3,544 : 3,459	4,075 = $\frac{5}{4}$ × 3,260
$\ddot{M}n : \ddot{M}n$	4,726 : 4,328	5,256 = $\frac{5}{4}$ × 4,205
$\ddot{M}n : \ddot{\ddot{M}}n$	4,726 : 3,72	5,786 = $\frac{6}{4}$ × 3,857

Die letzte Spalte enthält das specifische Gewicht der höheren Verbindung, berechnet aus den Atomgewichten der beiden in der ersten Spalte angezeigten Verbindungen und dem beobachteten spec. Gewicht der niederen Verbindung. Da das letztere im Allgemeinen als mit Fehlern behaftet angesehen werden muss, so bringt schon dieser Umstand nothwendig für das

spec. Gewicht der höheren Stufe eine Abweichung des berechneten Resultats von dem beobachteten zu Wege, selbst wenn dieses, was jedoch auch nicht anzunehmen ist, fehlerfrei sein sollte. Dennoch ist die Uebereinstimmung in den meisten Fällen von der Art, dass man das aufgestellte Gesetz wenigstens als eine Annäherung betrachten kann. Strenge kann es jedoch nicht sein, weil die spec. Gewichte mit der Temperatur veränderlich sind, die Atomgewichte aber nicht von ihr abhängen. (*Pogg. Ann. XLIX. p.* 341 — 358.)

Ueber krystallis. Kupferoxydul, Schwefelkupfer, Bleioxyd, Antimonoxyd; über antimonige Säure, Goldschwefel und weissen Quecksilberpräcipitat, von E. Mitscherlich.

Folgende Abhandlung soll eigentlich einige für den Zusammenhang der Krystallform mit der chemischen Verbindung wichtige Punkte erörtern, weicht aber an einigen Stellen sehr von diesem ursprünglichen Zwecke ab, daher wir die Ueberschrift wie oben gegeben haben.

Das Kupferoxydul erhält man auf nassem und trocknem Wege in Octaëdern mit vielen secundären Flächen desselben; auf trocknem Wege, wenn man Kupfer beim Zutritt der Luft schmilzt, so z. B. bei der Behandlung des Kupfers im Speisofen, auf nassem Wege, wenn man Kupferoxydsalze mit Zucker versetzt, oder wenn man Kupferchlorür oder schwefligsaures Kupferoxydul mit Natron zersetzt. Vermittelst Zucker erhält man es am leichtesten, wenn man eine Auflösung von Zucker und Kupfervitriol so lange mit Natron versetzt, bis das Kupferoxydhydrat sich vollständig aufgelöst hat; auf einen Theil Kupfervitriol muss man ungefähr einen Theil Zucker anwenden, damit sich die in Wasser lösliche Verbindung bilde: die Auflösung hat eine intensiv blaue Farbe, bei gelinder Erwärmung sondert sich allmälig daraus rothes Kupferoxydul aus, welches an der Luft sich nicht verändert, erhitzt kein Wasser abgiebt und keine fremde Beimengungen enthält; unter dem Mikroskop erscheint es krystallinisch. Das Kupferoxydul, welches man mit Natron und Kupferchlorür erhält, sieht orange aus; längere Zeit im Wasserbade bei 100° erhitzt, verändert es seine Farbe nicht, sie wird nur intensiver; erhitzt man es nachher im Metallbade, so giebt es allmälig W. ab, welches aber nur 3 p. c. beträgt; bei 360° hat es alles Wasser abgegeben, sieht aber noch orange aus; erst wenn man es bis zur Rothglühhitze erhitzt, wird es roth; entweder ist das orangefarbene Kupferoxydul ein Hydrat, $4\,\dot{C}u + \dot{H}$, oder es hält, als ein poröser Körper, wie die Kohle, Wasser mit grosser Kraft zurück; für die letztere Ansicht spricht die geringe Menge Wasser, und dass die Farbe sich nach dem Austreiben des Wassers

nicht verändert. Das orangefarbene Kupferoxydul zeigt keine Spuren von Krystallisation; die Ausscheidung des rothen Kupferoxyduls aus einer wässrigen Auflösung zeigt also, dass, wenn ein Körper sich bei einer niedrigen Temperatur aus einer Flüssigkeit unter solchen Umständen, dass seine Krystallisationskraft thätig werden kann, ausscheidet, er dieselben Eigenschaften, welche er durch eine hohe Temperatur erhält, besitzt. Das Kupferoxydul, welches in der Natur vorkommt, ist auf nassem Wege entstanden.

Die Form des Schwefelkupfers, welches in der Natur vorkommt, stimmt mit der Form des Schwefeleisens, FeS, so nahe überein, wie es nur bei isomorphen Körpern der Fall ist; allein diese Isomorphie ist nur scheinbar, denn die Form des Schwefelkupfers ist nach der Symmetrie der Flächen ein vierseitiges Prisma, sie ist aber von Interesse, da sie auf eine besondere Betrachtungsweise der Gruppirung der Atome führt.

Das Bleioxyd kann man auf nassem und trocknem Wege in bestimmbaren Krystallen erhalten, und zwar in derselben Form. Bei verschiedenen metallurgischen Processen, bei welchen absichtlich oder zufällig grössere Massen von geschmolzenem Bleioxyd langsam erkalten, krystallisirt es in grossen Rhomben-Octaëdern, welche nach einer Richtung, die der Oberfläche der Blättchen, welche Form die schnell erkaltete Glätte gewöhnlich annimmt, entspricht, leicht spaltbar sind. Auf nassem Wege ist das krystallis. Bleioxyd von Vogel, Houtou und Payen dargestellt worden. Die Krystalle sind nicht Octaëder, wie Houtou es angegeben hat, sondern Rhomben-Octaëder mit denselben Winkeln, wie die des durch Schmelzen erhaltenen krystallisirten Bleioxyds. Löst man in einer kochenden concentrirten Kaliflüssigkeit so viel Bleioxyd auf, als sie aufzulösen vermag, so sondert sich das Bleioxyd beim Erkalten derselben in Blättchen aus, welche ganz wie die durch Schmelzen erhaltene gelbe Glätte aussehen; nimmt man nicht zu viel Bleioxyd, so beginnt die Ausscheidung erst, wenn die Flüssigkeit schon die gewöhnliche Temperatur angenommen hat. Ueber den gelblichen Blättchen bemerkt man oft rothe, welche sich, ohne Rückstand zu lassen und ohne Aufbrausen in verdünnter Essigsäure und Kohlensäure auflösen, also keine Mennige sind. Erhitzt man die rothen Blättchen, so werden sie beim Erkalten gelb; erhitzt man das gelbe Oxyd, so zeigt es beim Erhitzen eine eben so rothe Farbe, wie die rothen Blättchen; beim Erkalten nimmt es seine frühere gelbe Farbe wieder an. Hieraus folgt, dass die Lage der Atome, welche bei einer erhöhten Temperatur die Ursache der rothen Farbe des Bleioxyds ist, auch bei einer niedrigeren Temperatur hervorgebracht werden kann, und bei der gewöhnlichen sich beibehält; und zugleich erklärt sich daraus, weswegen die käufliche Glätte häufig roth aussieht, wenn sie auch keine Spur von Kupferoxydul oder Mennige enthält. Fällt man essigsaures

Bleioxyd oder ein anderes Bleisalz mit Kali oder Natron, so scheidet sich ein weisser Körper aus; im Wasserbade bei 100° getrocknet, verändert er seine Farbe nicht. Wenn man ihn längere Zeit getrocknet hat, so giebt er, wenn er in einem Metallbade etwas über 100° erhitzt wird, kein Wasser mehr ab, verändert auch seine Farbe nicht; wird die Temperatur aber höher gesteigert, so giebt er $3\frac{1}{4}$ p. c. Wasser ab, wird dabei roth und nachher beim Erkalten gelb; verhält sich also wie gewöhnliches Bleioxyd. Der weisse Körper ist demnach Bleioxydhydrat, $\dot{Pb}^2\,\ddot{H}$. Bei derselben Temperatur erhält man also das Bleioxyd wasserfrei, wenn es krystallisiren kann, mit Wasser verbunden, wenn es auf eine Weise ausgeschieden wird, dass dieses nicht stattfinden kann; die chemische Verwandtschaft zwischen Bleioxyd und Wasser, welche erst durch eine Temperatur über 100° aufgehoben wird, wird bei der gewöhnlichen Temperatur durch die Krystallisationskraft aufgehoben. Diese Thatsache erklärt, wie der Anhydrit in Bildungen vorkommen kann, welche auf nassem Wege entstanden sind. Niederschläge, welche in Flüss. entstehen, bestehen entweder aus grösseren oder kleineren Krystallen, oder aus kleinen Kugeln, welche gewöhnlich an einander gereiht sind, oder aus conglutinirten Massen, indem die einzelnen Theile sich nicht zu Krystallen vereinigen, sondern durch Wasser von einander getrennt sind, und zusammenhaften, wie zwei Glasplatten, deren Oberflächen mit Wasser benetzt und die durch Wasser vollständig von einander getrennt sind; solche Massen können als Flocken, Lappen, granulöse und gallertartige Bildungen unter dem Mikroskop erscheinen, sie sind biegsam, und bleiben es, so lange sie feucht erhalten werden; geht das bindende Wasser fort, so zerfallen sie entweder zu einem Pulver oder bilden glasige Massen. Im feuchten Zustande haben diese Massen die physikalischen Eigenschaften der frischen vegetabilischen und animalischen Gewebe, so dass, also gegen die gewöhnliche Annahme, diese Art von Bildungen sowohl in der anorganischen als organischen Natur vorkommt. Ein grosser Theil der Niederschläge besteht aus solchen Massen, z. B. die Thonerde, das kohlensaure Bleioxyd etc. In einigen Flüssigkeiten sind diese Niederschläge viel leichter löslich, als derselbe Körper, wenn er krystallisirt ist; werden sie mit einer solchen Flüssigkeit übergossen, so lösen sie sich nach und nach darin auf, und aus der Flüssigkeit sondert sich der gelöste Antheil in Krystallen aus, so dass nach und nach die ganze Masse sich in Krystalle verändert.

Mit dem Ammoniak verbindet sich das Quecksilberchlorid in zwei Verhältnissen; die eine Verbindung, $2\,Hg\,\ddot{Cl} + \ddot{N}H^3$, ist schon lange bekannt. Man erhält sie sehr leicht, wenn man Quecksilberoxyd mit Salmiak destillirt. Die zweite Verbindung, $Hg\,\ddot{Cl} + \ddot{N}H^3$, erhält man, wenn man zu einer Salmiakauflösung Ammoniak hinzusetzt, und zu der Flüssigkeit

welche man bis zum Kochen erhitzt, so lange Quecksilberchloridauflösung hineintröpfelt, als die entstandene Fällung sich noch wieder auflöst; beim Erkalten der Flüssigkeit sondert sich die Verbindung in kleinen Krystallen, in Granat-Dodecaëdern, aus. Diese Verbindung ist dem weissen Präcipitat häufig beigemengt, durch Wasser wird sie zersetzt. C. Mitscherlich glaubte aus seinen Untersuchungen schliessen zu müssen, dass der weisse Präcipitat aus Quecksilberoxyd-Ammoniak mit Quecksilberchlorid verbunden bestehe, Kane dagegen, dass darin Quecksilberamid enthalten sei; im ersteren Fall muss man beim Erhitzen 3,5 p. c. Wasser erhalten, im letzteren kein Wasser. Kane erhielt dabei nur sehr wenig Wasser, und nach seiner Angabe nur Quecksilberchlorür und Stickstoffgas und Ammoniak mit einander gemengt. Beim Erhitzen des weissen Präcipitats erhält man jedoch, wenn man die Temperatur allmälig steigert, zuerst eine grosse Menge Ammoniak ohne eine Spur von Stickstoffgas, darauf Quecksilberchlorid-Ammoniak, welches man dadurch, dass es erhitzt erst schmilzt und dann sich verflüchtigt, sogleich vom Quecksilberchlorür unterscheiden kann, und Ammoniak, während in der Retorte ein rother Körper zurückbleibt, der sich bei einer Temperatur über 360° in Quecksilberchlorür, Quecksilber und Stickstoffgas zerlegt; destillirt man rasch, so zerlegt das Quecksilber das Quecksilberchlorid-Ammoniak, indem Quecksilberchlorür gebildet wird. Den rothen Körper erhält man am reinsten, wenn man in einem Metallbade das Erhitzen so lange fortsetzt, bis etwas Quecksilberchlorür sich gebildet hat; er besteht aus krystallinischen Schüppchen, und hat ganz das Ansehen des kryst. Quecksilberoxyds. Er ist in Wasser unlöslich, von den wässrigen Alkalien wird er nicht verändert, selbst nicht beim Kochpunkt der Flüss. Mit verd. und conc. Salpetersäure und ziemlich conc. Schwefelsäure kann die Verbindung gekocht werden, ohne dass sie zersetzt oder aufgelöst wird; mit conc. Schwefelsäure oder mit Salzsäure gekocht, zersetzt sie sich und löst sich auf; es entwickelt sich dabei kein Gas. In der salzs. Flüss. ist Quecksilberchlorid und Ammoniak enthalten. Erhitzt man sie bis jenseits des Kochpunkts des Quecksilbers, so entweicht Stickstoffgas; Quecksilberchlorür und Quecksilber sublimiren sich; durch mehrere Versuche wurden diese drei Substanzen bestimmt. Darnach besteht die Verbindung aus Quecksilberchlorid mit Quecksilberstickstoff, $2\,Hg\,\ddot{C}l + Hg^3\,\ddot{N}$. Quecksilberstickstoff isolirt darzustellen, gelang nicht, weder durch Herüberleiten von Ammoniak über die erhitzte Verbindung, noch durch vorsichtiges Erhitzen von Quecksilberoxyd-Ammoniak. Aus der Zusammensetzung des Quecksilberstickstoffchlorids folgt, dass der weisse Präcipitat nicht aus einem Atom Quecksilberchlorid und einem Atom Quecksilberamid, $Hg\,\ddot{C}l + Hg\,\ddot{N}H^2$, ndem beim Erhitzen zwei Atome Ammoniak, $2\,\ddot{N}H^3$, und ein Atom Quecksilberchlorid ausgeschieden werden; je zwei Atome von den ausgeschiedenen

Quecksilberchlorid vereinigen sich mit einem Atom Ammoniak zu Quecksilberchlorid-Ammoniak, so dass drei Viertel des Ammoniaks frei entweichen. Quecksilberbromid verhält sich auf dieselbe Weise wie Quecksilberchlorid gegen Ammoniak, so dass auch beim Erhitzen des Quecksilberoxydbromids Quecksilberbromid-Ammoniak und Ammoniak fortgehen, und Quecksilberstickstoffbromid zurückbleibt. Das Quecksilber verhält sich in diesen Verbindungen auf dieselbe Weise, wie das Kalium gegen Ammoniak; der olivenfarbene Körper, welchen man durch Einwirkung von Kalium auf trocknes Ammoniakgas erhält, ist Kaliumamid, $3\,KNH^2$, und der graphitähnliche, welchen man durch Erhitzen des Kaliumamids, wobei Ammoniak fortgeht, erhält, Kaliumstickstoff, K^3N.

Das Antimonoxyd erhält man auf nassem und trocknem Wege in zwei Formen krystallisirt, in regulären Octaëdern und in Prismen; auf trocknem Wege, indem man Antimon beim Zutritt der Luft verbrennt, gelegentlich erhält man es in grossen Mengen bei der Darstellung von Schwefelantimon aus den Erzen, Bonsdorff und Zinken haben es auf diese Weise erhalten; die Octaëder sitzen oft auf den Prismen. Auf nassem Wege erhält man es, wenn man Antimonoxyd in kochendem wässrigen Natron auflöst und die Flüss. beim Ausschluss der Luft erkalten lässt; zuweilen erhält man auf diese Weise messbare reguläre Octaëder; versetzt man eine Brechweinsteinauflösung mit Ammoniak, Natron, Kali, von dem letzteren darf man jedoch keinen Ueberschuss anwenden, oder mit kohlens. Alkalien, so scheidet sich nach einiger Zeit Antimonoxyd aus, jedoch in so kleinen Krystallen, dass man sie nur unter dem Mikroskop untersuchen kann; sie scheinen Octaëder zu sein. Setzt man zu einer kochenden Auflösung von kohlens. Natron eine kochende Auflösung von Antimonchlorür hinzu, so scheidet sich das Antimonoxyd in Prismen aus, ganz denen ähnlich, welche in der Natur vorkommen. Versetzt man kalt eine Auflösung von Antimonchlorür mit einem Alkali oder kohlens. Alkali, so erhält man einen flockigen N., welcher in der Regel schon beim Auswaschen und stets beim Trocknen zu einem aus Octaëdern bestehenden Pulver zerfällt. Auf nassem Wege kann man keine Verbindung des Antimonoxyds, wie für einige Fälle H. Rose dieses schon gefunden hat, erhalten; schmilzt man dagegen Antimonoxyd mit kohlens. Natron, so entweicht Kohlens., und zwar ungefähr so viel, dass der Sauerstoff des Antimonoxyds sich zu dem des Natrons, welches Kohlens. abgegeben hat, wie 3 : 1 verhält. Uebergiesst man die Masse mit W., so ist in der Flüss. kaustisches Natron enthalten. Die arsenige Säure verbindet sich mit Weinsteins. und Traubens. zu ähnlichen Salzen, wie das Antimonoxyd.

Die Oxydationsstufen des Antimons sind, wie bekannt, von Berzelius untersucht und genau bestimmt worden; nach seinen Untersuchungen kann die antimonige Säure aus gleichen Atomen Antimonsäure und Antimonoxyd bestehen, auf eine ähnliche Weise also zusammengesetzt sein, wie er es zuerst beim Magneteisenstein nachgewiesen hat. Antimonige Säure wurde durch Erhitzen des basisch salpeters. Antimonoxyds und durch starkes Glühen von Antimons., welche aus Antimonsuperchlorid bereitet worden war, dargestellt. Sie wurde in einer Retorte mit Antimonsulphür geschmolzen, und aus der schwefligen Säure, welche dabei entweicht, wurde ihr Sauerstoffgehalt bestimmt; die Verbindung, welche untersucht wurde, enthielt, wie Berz. es gefunden hat, auf 100 Antimon 24,8 Sauerstoff. Diese Substanz wurde mit kohlens.

Natron geschmolzen, wobei Kohlens. fortging, mit vielem W. ausgekocht und filtrirt. Die Flüss. wurde mit Salzs. gesättigt, wodurch ein weisser N. entstand, welcher grösstentheils Antimonoxyd war; der in W. unlösliche Rückstand wurde in Salzsäure aufgelöst und die verd. Auflösg. mit kohlens. Natron gefällt. Dieser N. bestand grösstentheils aus Antimons. mit etwas Antimonoxyd. Zur Untersuchung dieser N. wurde Weinstein angewandt, Antimonoxyd bildet damit das bekannte leicht kryst. Doppelsalz, Antimons. eine sehr leicht lösliche Verbindung, welche an der Luft eintrocknet, ohne Spuren von Krystallisation. Der erste N. gab fast nur Krystalle von Brechweinstein, der zweite gleichfalls Krystalle von Brechweinstein, doch viel mehr von der eintrocknenden Verbindung; da diese das Krystallisiren des Brechweinsteins hindert, so war es nicht möglich, die Menge desselben zu bestimmen. Löst man Antimonoxyd in wässrigem Natron auf, so sondern sich beim Zutritt der Luft nach einiger Zeit Krystalle von antimons. Natron aus; dieselben Krystalle bilden sich, wenn man eine heisse Auflösg. von Schwefelantimon in kohlens. Natron dem Zutritt der Luft so lange aussetzt, dass sie Sauerstoff anziehen kann; sie sind dem Kermes häufig beigemengt. Berthier führt an, dass sich durch Einwirkg. des Antimons auf Salpeters. Antimonoxyd, antimonige Säure und Antimons. bilde. Wendet man verd. Salpeters. und keine erhöhte Temp. an, so bildet sich ein kryst. Körper, welcher basisch schwefels. Antimonoxyd ist; wendet man aber conc. kochende Salpeters. an, und digerirt die erhaltene Verbindung, nachdem man mit kohlens. Natron die Salpeters. weggenommen hat, mit Weinstein und W., so löst sie sich vollständig auf. Aus der Auflösg. erhält man vermittelst Abdampfen zuerst viel Brechweinstein, zuletzt aber die an der Luft eintrocknende Verbindung von weinsteins. Antimons. und weinsteins. Kali, die von Berzelius schon beobachtet worden, welcher darin eine Modification des Antimonoxyds vermuthete. Setzt man von dem mit conc. Salpeters. erhaltenen oxydirten Antimon so lange zu einer kochenden Natronauflösg. hinzu, als sich noch etwas auflöst, und setzt dann etwas Natron im Ueberschuss zu, so sondert sich beim Erkalten der Flüss. antimons. Natron aus, indem Antimonoxyd gelöst bleibt.

Digerirt man Antimonsulphid (Goldschwefel) mit Natron, so bildet sich das bekannte Natriumantimonsulphid und antimons. Natron, welches ungelöst zurückbleibt; aus der Auflösg. erhält man das Schwefelsalz in Krystallen, sie enthält kein unterschwefligs. Natron. Man könnte hieraus schliessen, dass der Goldschwefel eine bestimmte Verbindung von Antimon und Schwefel sei, wogegen andere Versuche sprechen; denn den Schwefel, welcher mehr darin enthalten ist, als im Antimonsulphür, kann man bei derselben Temp., wobei der Schwefel kocht, überdestilliren, und durch Auflösungsmittel, z. B. durch Schwefelkohlenstoff, ausziehen. Jene Zersetzung ist auch nicht entscheidend; denn wenn man Antimonoxyd, Schwefel und Natron digerirt, so giebt das Antimonoxyd zwei Fünftel seines Antimons an Schwefel ab, welcher damit Antimonsulphid bildet, und ändert sich in Antimons. um. Diese Zersetzung findet gleichfalls statt, wenn man Antimonsulphür, kohlens. Natron, Schwefel, Kalkerde u. W. zusammenkocht, und hiernach muss die Vorschr. zur Bereitung des Goldschwefels geändert werden; man erhält die grösste Menge desselben, wenn man 18 Th. Antimonsulphür, 12 Th. wasserfr. kohlens. Natron, 13 Th. Kalkerde u. 3¼ Th. Schwefel anwendet. (*Pogg. Ann. XLIX. p.* 401-413.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

9. Mai 1840. **№. 19.**

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Ueber die Produkte der Einwirkung von Chlor und Brom auf Indig, von O. L. Erdmann. — Methode zu Bereitung narkotischer Extracte, von Brandes.

Kl. Mitth. Milchsaures Eisenoxydul.

Ueber die Produkte der Einwirkung von Chlor und Brom auf Indig, von O. L. Erdmann.

Der ausführlicheren Abhandlung erster Theil.

Der folgende Aufsatz enthält von den zu der S. 113 ff. dieses Jahrganges mitgetheilten vorläufigen Notiz gehörenden ausführlichen Details den ersten Theil. Wir theilen natürlich nur mit, was nicht schon a. a. O. hinlänglich erörtert ist. Die Einleitung bilden

Allgemeine Bemerkungen über das beobachtete analytische Verfahren. Der Verf. bedient sich des Hess'schen Apparats und rühmt Sicherheit des Resultats, Eleganz und Bequemlichkeit als Vorzüge desselben, welche die grössere Kostspieligkeit leicht übersehen lassen. Man hat diesem Apparate den Vorwurf gemacht, dass er zu complicirt sei. In der That erfordert seine Aufstellung grösseren Raum, und die Anwendung setzt Aufmerksamkeit und einige Geschicklichkeit voraus. Man würde deshalb sehr Unrecht thun, Anfängern in der analytischen Chemie ihre Uebungsarbeiten mit diesem Apparate anstellen zu lassen. Wer sich aber mit dem gewöhnlichen Verfahren gehörig vertraut gemacht hat, wird ihn gewiss mit Vortheil benutzen. Man ist mit demselben recht wohl im Stande, zwei, ja sogar drei Verbrennungen hinter einander in Zeit von 6 bis 7 Stunden auszuführen. Sobald der Apparat täglich im Gebrauche ist, kann man natürlich ein weit grösseres Gasometer damit verbinden, als Hess vorschreibt.

Zur Verbrennung der chlor-, brom- und kalihaltigen Substanzen bediente

sich der Verf. des chromsauren Bleioxydes. Das bei der Verbrennung mit diesem Salze sich bildende Chlorblei ist weit weniger flüchtig als das Chlorkupfer, indessen wird doch leicht etwas Chlorblei oder Bromblei durch den Gasstrom in die Chlorcalciumröhre übergeführt, und es kann also auch bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd nicht immer vermieden werden, dass die Wasserstoffgehalte etwas zu hoch ausfallen. Dies geschieht vorzüglich bei flüchtigen Körpern, die erst vollkommen verbrennen, indem sie dampfförmig über das glühende chromsaure Bleioxyd hinstreichen. Aber auch bei nicht flüchtigen chlor- oder bromhaltigen Körpern tritt dieser Uebelstand ein, wenn man sie in einem in die Röhre geschobenen Schiffchen zersetzt, so dass erst die dampfförmigen Produkte der trocknen Destillation derselben durch das chromsaure Bleioxyd verbrannt werden. Um den hieraus entstehenden Fehler möglichst zu vermeiden, wurde die Substanz in der Röhre mittels eines starken, nach Art eines Korkziehers gewundenen Drahtes mit dem Verbrennungsmittel gemengt, wobei es auf grosse Genauigkeit der Mengung natürlich nicht ankommt. Ueberhaupt ist dieses Verfahren, die Substanz in der Röhre mit dem Verbrennungsmittel zu mengen, auch bei chlorfreien Substanzen, der Anwendung der Schiffchen vorzuziehen. Um nämlich die Zersetzung der im Schiffchen liegenden Substanz mit der erforderlichen Genauigkeit beobachten zu können, darf die unter die Glasröhre gelegte Blechrinne nur ziemlich flach sein. In diesem Falle ist man aber bisweilen einem Zerspringen der Röhre ausgesetzt. Den hinteren Theil der Verbrennungsröhre, die einige Zolle länger sein muss als bei dem gewöhnlichen Verfahren, verbindet der Verf. nicht durch einen Kork, sondern durch ein Kautschukrohr mit der Kaliröhre, wodurch der Apparat beweglicher wird. Ausserdem verbindet er den Absorptionsapparat bei stickstoffhaltigen Körpern noch mit einem kleinen gewogenen Rohre mit Kalihydrat. Dieses vermehrt indessen sein Gewicht selten um mehr als 3 Milligramme, selbst wenn 80—100 Cb. C. Sauerstoff nach beendigter Verbrennung durch das Rohr geleitet werden. Den Kork, welcher das Chlorcalciumrohr mit der Verbrennungsröhre verbindet, bekleidet er mit einem Stücke Blattblei. Man kann denselben auf diese Weise durch einige kleine Handgriffe, die sich allerdings schwerer kurz beschreiben als ausführen lassen, so vollkommen gegen das Eindringen oder Austreten von Feuchtigkeit schützen, dass es ganz überflüssig ist, den Kork zu trocknen, wodurch er immer an Weichheit und Elasticität verliert.

Es ist bei Anwendung der Hess'schen Methode recht wohl möglich, den gewöhnlichen Wasserstofffehler, insofern er von Feuchtigkeit in der Mischung und im Apparate abhängt, vollkommen zu vermeiden. Dagegen kann es geschehen, dass Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt zu klein ausfallen, wenn der Sauerstoffstrom nicht lebhaft genug ist, um ein Zurücktreten von

Wasserstoff und Kohlensäure in die Kaliröhre, durch welche der Sauerstoff zugeführt wird, zu verhindern. Ein einfaches Mittel gegen diesen Fehler, den man übrigens bei einiger Aufmerksamkeit leicht vermeidet, besteht darin, dass man das Kalirohr an seinem gegen die Verbrennungsröhre gerichteten Ende in eine Spitze auszieht, eben weit genug, um den stärksten Gasstrom zu gestatten, welchen man gegen das Ende der Verbrennung nöthig hat. Die kleinen Wasserstofffehler, welche man in den nachstehenden Analysen findet, rühren gewiss grösstentheils, abgesehen von den unvermeidlichen Wägungsfehlern, unvollständiger Reinheit der Präparate u. s. w., davon her, dass kleine Mengen von Chlorblei mit dem Wasser übergingen. Oft waren dieselben durch weissliche Beschläge am vorderen Theile der Chlorcalciumröhren erkennbar, die von Schwefelwasserstoffgas schwarz gefärbt wurden.

Bei Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen im Hess'schen Apparate geschieht es leichter als bei der Verbrennung mit blossem Kupferoxyd, dass Stickstoffoxyd sich bildet. Man erkennt dies an der Bildung gelber Dämpfe im Kaliapparate. Der Fehler findet aber fast nie statt, wenn man die Substanz mit dem Verbrennungsmittel gemengt hat, indem dann die Verbrennung noch regelmässiger geleitet werden kann als bei Anwendung der Schiffchen.

Die Stickstoffbestimmung geschah nach dem Verfahren von Dumas, mittels des von Marchand und den Verf. beschriebenen [1]) Apparates. Zur Bestimmung des Chlors und Broms wurde die Substanz mit reinem gebrannten Kalk gemengt, das Gemenge in eine gewöhnliche Verbrennungsröhre gefüllt, auf deren Boden sich etwa 1 Zoll hoch Kalk befand, vor dieselbe noch eine Schicht Kalk in Stücken gebracht und dann die Röhre allmälig fortschreitend, wie bei einer organischen Analyse, zwischen Kohlen oder über der Hess'schen Lampe erhitzt, die gebrannte Masse in Salpetersäure gelöst, von der Kohle abfiltrirt und mit salpetersaurem Silber gefällt.

Indigblau.

Darstellung: Man stellt eine sehr concentrirte kalte Küpe (Indigansatz der Färber) mit 5 Pfd. des feinsten Indigs, 15 Pfd. Kalk, 10 Pfd. Eisenvitriol und etwa 300 Pfd. Wasser nach der gewöhnlichen Weise an. Die geklärte Auflösung von reducirtem Indigblau wird mittels eines Hebers in ein Gefäss, welches verdünnte Salzsäure enthält, unter beständigem Umrühren der sauren Flüssigkeit übergezogen und der gebildete Niederschlag an der Luft ausgewaschen. Der Rückstand in der Küpe wird wiederholt mit heissem Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von Kalk, aufgerührt und giebt nach dem Klären noch neue Mengen von Indigblau. Das auf diese Art ge-

[1]) Centralbl. 1839. p. 35.

wonnene Indigblau enthält noch den grössten Theil des Indigroths und etwas schwefelsauren Kalk, dessen Menge jedoch 0,75 p. c. in der Regel nicht übersteigt. Das Indigroth lässt sich dem gefällten Indig nur sehr schwierig durch oft wiederholtes Auskochen mit Alkohol entziehen. Man kann aber den grössten Theil desselben dadurch entfernen, dass man den gefällten Indig aufs neue reducirt und durch Salzsäure ausfällt. Die vom wiederholt gefällten Indig ablaufende saure Flüssigkeit, welche im ersten Augenblicke blassgelb oder fast farblos ist, färbt sich an der Luft bald grünlich-violett, trübt sich und setzt beim Stehen ein violettes Pulver ab, das fast reines Indigroth zu sein scheint und sich in siedendem Alkohol ohne Rückstand mit tief rothvioletter Farbe auflöst. Indigblau, welches viermal hinter einander reducirt und wieder ausgefällt worden war, färbte den Alkohol beim Sieden damit nur noch rein blassblau. Das Auskochen mit Alkohol von 0,83 spec. Gew. wurde 5—6 mal wiederholt Bisweilen geschah es, dass die letzten Antheile von Alkohol sich fast gar nicht mehr färbten. In der Regel färbt er sich aber auch nach 4—6maligem Auskochen noch blau durch Aufnahme von Indigblau.

Die Zusammensetung fand der Verf. etwas anders wie Dumas, welcher bekanntlich die Formel $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_2$ giebt, nämlich:

	Gef. im Mittel.			Berechnet.
C	75,70	32	= 2445,92	75,84
H	3,92	20	= 124,79	3,87
N	10,61	4	= 354,08	10,90
O	9,77	3	= 300,00	9,39
	100,00		3224,79	100,00

Die angenommene Formel giebt ganz nahe das Doppelte des von Dumas aus der Verbindung des Indigblau mit Schwefelsäure abgeleiteten Atomgewichts, und der Unterschied beschränkt sich auf den Sauerstoffgehalt, welcher eine Aenderung erleidet, die den Ansichten von Dumas über die Indigblauschwefelsäure keinesweges ungünstig ist.

Das Indigblau zu den Versuchen über die Einwirkung des Chlors und Broms wurde gewöhnlich mit seinem ganzen Gehalte an Indigroth angewandt, nachdem man sich überzeugt hatte, dass das Indigroth keinen wesentlich nachtheiligen Einfluss auf die Reaction ausübt. Das Indigroth verwandelt sich bei der Behandlung mit Chlor in eine braune harzähnliche, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Masse, deren Trennung von den Hauptprodukten der Reaction des Chlors auf das Indigblau keinen Schwierigkeiten unterliegt. Uebrigens ist auch die Menge des dem Indigblau anhängenden Indigroths überaus gering.

Indigblau und Chlor. Im trocknen Zustande wirken Chlor und Indigblau weder bei niedriger Temperatur noch bei 100° auf einander ein.

Wird dagegen das Indigblau mit Wasser zum dünnen Brei angerührt und dann ein Strom von Chlorgas hineingeleitet, so verschwindet die blaue Farbe des Indigs allmälig, die Masse färbt sich erst graugrün und zuletzt gelb. Die dabei entstehende Chlorwasserstoffsäure bleibt fast gänzlich in der Flüssigkeit aufgelöst. Es entwickelt sich während der Reaction weder Kohlensäure noch ein anderes gasförmiges Produkt. Die Erscheinungen bei der Zersetzung des Indigs durch Chlor sind etwas verschieden je nach der Temperatur, bei welcher sie erfolgt. Im Allgemeinen ist es am besten, die Temperatur möglichst niedrig zu halten. Die Zersetzung erfolgt dann vollständiger und schneller. Der gechlorte Indig scheidet sich, wenn man die Flüssigkeit, nachdem sie kein Chlor mehr absorbirt, ruhig stehen lässt, als ein rostgelber oder fast orangefarbener zarter Brei ab. Die überstehende Flüssigkeit ist gelbroth. Hat man die Temperatur nicht niedrig gehalten, so fällt der Absatz mehr körnig aus und hat eine tiefere Farbe; hält man aber die Flüssigkeit warm, so bäckt die Masse zu harzigen Klumpen zusammen, welche auch nach der längsten Einwirkung des Chlors noch viel unzersetzten Indig enthalten.

Die mit Chlor behandelte Masse ist ein Gemenge verschiedener Produkte. Unterwirft man sie der Destillation, so geht mit der wässrigen Flüssigkeit Chlorindopten über, das sich in weissen Schüppchen oder nadelförmigen Krystallen im Halse der Retorte und in der Vorlage anlegt.

Die zugleich übergehende wässrige Flüssigkeit besitzt einen Geruch, welcher an Ameisensäure erinnert. Destillirt man dieselbe nochmals für sich, sättigt die zuerst übergehende Portion mit Silberoxyd und kocht die vom gebildeten Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit, so wird metallisches Silber reducirt. Dies veranlasste anfangs zu der Annahme, dass die Flüssigkeit etwas Ameisensäure enthalte. Indessen besitzt auch die wässrige Lösung des durch wiederholte Sublimation gereinigten Chlorindoptens die Eigenschaft, das Silber in der Siedehitze zu reduciren. Sättigt man nämlich die vom Chlorsilber abfiltrirte silberhaltige Flüssigkeit mit Kali, dampft sie nach dem Abfiltriren ab und destillirt den Rückstand mit Phosphorsäure, so geht Chlorindopten über; die mit demselben überdestillirende Flüssigkeit besitzt nicht den Geruch der Ameisensäure und giebt mit Bleizuckerlösung keine Reaction. Der der Ameisensäure ähnliche Geruch des ersten Destillats gehört demnach der Mischung von Salzsäure und Chlorindopten an.

Wie aus dem Destillationsrückstande Chloranilharz, Chlorisatin und Bichlorisatin abgeschieden werden, ist bereits früher a. a. O. erwähnt.

Chlorindopten. Es ist schwer, sich grössere Quantitäten dieses Körpers zu verschaffen. Obwohl die Menge, in welcher er sich erzeugt, nicht ganz unbedeutend ist, so geht doch die Destillation der breiartigen Masse, wobei ein heftiges Aufstossen kaum zu vermeiden ist, nur sehr schwierig von Statten. Erhält man die Temperatur der Flüssigkeit unter dem Siedepunkte, so geht fast nichts als Wasser über, und selbst wenn man den Siedepunkt durch Auflösen von Chlorcalcium in der Flüssigkeit erhöht, muss die gechlorte Masse wiederholt mit der übergegangenen Flüss. destillirt werden, um einen einigermaassen beträchtlichen Theil des flüchtigen Produktes zu erhalten. Kocht man dagegen die Masse an der Luft aus, so verflüchtigt sich das Chlorindopten ziemlich leicht. Man würde die Destillation aus diesem Grunde vielleicht am besten in einem Gasstrome vornehmen.

Die übergegangene feste Substanz wird durch nochmalige Destillation mit Wasser oder durch sehr vorsichtige Sublimation gereinigt, wobei sie in Gestalt sehr weisser, feiner, leicht zerreiblicher Nadeln und Blättchen von einem eigenthümlichen unangenehmen Geruche erhalten wird. Sie gleicht in ihren äussern Eigenschaften einem Stearopten. In der Wärme schmilzt sie zu einem farblosen Oele und beginnt zu verdampfen. Bei zu starker Einwirkung der Wärme wird sie gebräunt und theilweise zersetzt. Für sich ist sie nicht sehr leicht flüchtig, leichter verflüchtigt sie sich im Dampfe von siedendem Wasser. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig, reichlicher in heissem löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in krystallinischen Flocken aus. In Alkohol löst sie sich schon in der Kälte, weit leichter aber in der Wärme auf und wird aus dieser Lösung durch Wasser ausgefällt. Sowohl die wässrige als die weingeistige Lösung des sorgfältig ausgewaschenen Chlorindoptens reagiren sauer. Die Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht verändert.

Zusammensetzung:

	1.	2.			
C	36,962	37,536	8 =	611,48	37,70
H	1,626	1,721	4 =	24,95	1,53
Cl	54,123	54,411	4 =	885,30	54,58
O	6,289	6,331	1 =	100,00	6,19
	100,000	100,000		1621,73	100,00

Uebergiesst man Chlorindopten mit Kalilauge, so verändert sich augenblicklich der unangenehme Geruch desselben in einen ziemlich angenehmen, welcher einige Aehnlichkeit mit Fenchel oder noch mehr mit Kerbel besitzt. Die Veränderung erfolgt eben so leicht bei Anwendung von kohlensaurem

Kali, wobei sich zugleich Kohlensäure entwickelt. Erwärmt man das Gemisch von Chlorindopten mit reinem oder kohlensaurem Kali in einer Retorte, so löst sich das Chlorindopten vollständig auf und es geht ein festes Produkt von dem Geruche der Flüssigkeit über, das im Uebrigen alle äusseren Eigenschaften des Chlorindoptens zeigt. Es unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dass es weder mit Wasser befeuchtet, noch in Alkohol gelöst, saure Reaction zeigt. Die Menge desselben ist nur äusserst gering. E. nennt diesen Körper Chlorindatmit. Von erwärmter Salpetersäure wird er unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt. Es bildet sich bei dieser Zersetzung keine Kleesäure. Setzt man zu der gelben Flüssigkeit Ammoniak oder Kali, so färbt sie sich roth. Salpetersäure bringt diese Farbe nach einiger Zeit zum Verschwinden, ohne etwas niederzuschlagen.

Es besteht aus:

C	36,89	12 =	917,22	36,76
H	2,23	8 =	49,92	2,00
Cl	53,58	6 =	1327,95	53,22
O	8,30	2 =	200,00	8,02
	100,00		2495,09	100,00

Die nach dem Abdestilliren des Chlorindatmits in der Retorte zurückbleibende Kaliverbindung erstarrt beim Erkalten, oder nach dem Eindampfen, zu einem Brei von feinen durchsichtigen und farblosen Krystallnadeln. Die von diesen abfiltrirte kalihaltige Mutterlauge enthält fast nichts davon aufgelöst und giebt mit Säuren keinen Niederschlag. In reinem Wasser dagegen ist die Kaliverbindung leicht löslich, etwas weniger in Alkohol. Man lässt dieselbe nach dem Auspressen an der Luft liegen, so dass das überschüssige Kali sich mit Kohlensäure sättigen kann, und löst sie dann in möglichst wenig siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in haarförmigen Krystallen. Säuren schlagen aus der Auflösung einen dem Chlorindopten ähnlichen Körper in weissen Flocken nieder, dessen Geruch weit widriger als der des Chlorindoptens ist, der sich aber übrigens diesem ganz ähnlich verhält und stark sauer reagirt. E. nennt ihn Chlorindoptensäure. Das chlorindoptensaure Kali giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen sehr voluminösen citrongelben, in siedendem Wasser nur sehr wenig löslichen, in kaltem Wasser aber völlig unlöslichen Niederschlag, mit essigsaurem Bleioxyd eine weisse, mit schwefelsaurem Kupferoxyd eine dunkel purpurviolette Fällung.

Das Silbersalz enthält 38,7 p. c. Silberoxyd, also Atomgew. der Säure = 2299,3. Das Silbersalz besteht aus:

C	24,93	12 =	917,22	24,64
H	0,95	4 =	24,96	0,67
Cl	35,32	6 =	1327,95	35,69
AgO	38,80	1 =	1451,61	39,00
	100,00		3721,74	100,00

Freie Chlorindoptensäure, durch Salzsäure oder Schwefelsäure aus dem Kalisalze abgeschieden und im luftleeren Raume getrocknet, zeigte folgende Zusammensetzung:

C	38,02	12 =	917,22	38,48
H	1,77	6 =	37,44	1,57
Cl	54,53	6 =	1327,95	55,73
O	5,68	1 =	100,00	4,22
	100,00		2382,61	100,00

Chlorisatin. Den früher angegebenen Eigenschaften ist nur Folgendes hinzuzusetzen:

Die Auflösung ertheilt der Haut einen unangenehmen, sehr fest anhängenden Geruch. Die Pflanzenfarben werden weder durch die wässrige noch durch die weingeistige Auflösung verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorisatin mit dunkelrothbrauner Farbe auf; durch Zusatz von Wasser wird es scheinbar unverändert wieder ausgeschieden. Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke löst das Chlorisatin selbst in der Siedehitze nicht viel reichlicher als Wasser; von concentrirter, rauchender Salpetersäure wird es zersetzt und liefert dabei neue Produkte, die später beschrieben werden. Salzsäure äussert keine besondere Wirkung auf das Chlorisatin.

Es besteht aus:

	Gef. Mittel.			Berechnet.
C	55,23	16 =	1222,96	55,77
H	2,31	8 =	49,92	2,27
N	8,05	2 =	177,04	8,07
Cl	19,90	2 =	442,65	20,18
O	14,51	3 =	300,00	13,71
	100,00		2192,57	100,00

Chlorisatinsäure. Auch hier sind nur folgende Angaben über die Salze dieser nicht isolirbaren Säure nachzutragen:

Chlorisatinsaures Kali. Durch wiederholtes Umkrystallisiren in Alkohol wird dasselbe leicht vollkommen rein erhalten. Auch aus einem unreinen Chlorisatin, welches noch Harz und Bichlorisatin enthält, kann man es rein erhalten, indem das entsprechende bichlorisatinsaure Salz schwerer krystallisirt und die Kaliverbindung des Harzes als ganz unkrystallisirbar in der Mutterlauge zurückbleibt. Das chlorisatinsaure Kali bildet durchsichtige

glänzende blassgelbe Schuppen oder flache vierseitige Nadeln. In Wasser ist es leicht mit hellgelber Farbe löslich, schwerer in Alkohol, und zwar um so schwerer, je stärker er ist. In siedendem Alkohol löst es sich in grösserer Menge als in kaltem. Das Salz besitzt einen intensiv bitteren Geschmack. Beim Erhitzen zersetzt es sich plötzlich mit einiger Heftigkeit und hinterlässt dabei schlackig aufgetriebenes und mit Kohle gemengtes Chlorkalium. Das aus Alkohol krystallisirte Salz enthält kein Krystallwasser. Es verlor bei 160° nicht an Gewicht.

Es besteht aus:

	Gefunden.			Berechnet.
C	42,45	16 =	1222,96	42,24
H	2,30	10 =	62,40	2,15
N		2 =	177,04	6,11
Cl	15,62	2 =	442,65	15,28
O		4 =	400,00	13,86
Ka O	21,08	1 =	589,91	20,36
			2894,96	100,00

Chlorisatinsaures Silberoxyd. Man erhält dieses Salz durch Vermischung einer Auflösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als einen blassgelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser auflöst. Beim Erkalten der Auflösung krystallisirt das Salz in büschelförmig vereinigten, gewöhnlich gekrümmten Nadeln und baumartigen Verästelungen von gelblicher Farbe.

Es besteht aus:

	Gefunden.			Berechnet.
C	32,88	16 =	1222,96	32,55
H	1,76	10 =	62,39	1,66
N		2 =	177,04	4,71
Cl		2 =	442,65	11,77
O		4 =	400,00	10,67
Ag O	38,48	1 =	1451,61	38,64
			3756,65	100,00

Chlorisatinsaurer Baryt. Wird eine Auflösung von chlorisatinsaurem Kali in der Wärme mit Chlorbaryum vermischt, so erhält man den chlorisatinsauren Baryt nach dem Erkalten krystallisirt. Die Krystalle, welche in der Regel erst ziemlich spät nach dem Erkalten sich absetzen, sind bald zu Büscheln vereinigte zarte Nadeln von blassgelber Farbe, bald tief goldgelbe glänzende Blätter. Bisweilen erscheinen beide Formen zugleich in derselben Flüssigkeit, und beim Umkrystallisiren geht die eine Form leicht in die andere über. Diese zwei Arten von Krystallen unterscheiden sich durch ihren

Wassergehalt. Durch Auflösen von Chlorisatin in Barytwasser, Abdampfen und Umkrystallisiren erhielt ich chlorisatinsauren Baryt in Gestalt blumenkohlartig zusammengehäufter Körner ohne regelmässige Form.

Das dunkelgelbe Salz verliert schon bei 100° Wasser, die letzten Reste entweichen aber erst bei 150° bis 160°, das dunkelgelbe Pulver nimmt beim Trocknen eine blassgelbe Farbe an. Es besteht dann aus:

	Gefunden.			Berechnet.
C	36,72	16 =	1222,96	37,49
H	2,06	10 =	62,40	1,91
N		2 =	177,04	5,42
Cl	13,86	2 =	442,65	13,56
O		4 =	400,00	12,29
BaO	28,82	1 =	956,88	29,33
			3261,93	100,00

Das hellgelbe Salz enthält ausserdem 1 At. und das dunkelgelbe 3 At. (10,6 p. c.) Wasser.

Chlorisatinsaures Bleioxyd. Setzt man zu einer Auflösung von chlorisatinsaurem Kali essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd, so erhält man einen glänzend gelben gallertartigen Niederschlag, der im Verlaufe einiger Minuten, besonders schnell beim Umschütteln der Flüssigkeit, flockig wird und eine prachtvolle Scharlachfarbe annimmt, welche der des Quecksilberjodids fast vollkommen gleicht. Die Umwandlung erfolgt bisweilen plötzlich, bisweilen verbreitet sich die Röthung von einzelnen Punkten aus langsam durch die ganze Masse. Beobachtet man diese Erscheinung unter dem Mikroskope, so sieht man, dass der gelbe Niederschlag pulvrig ist, ohne alle Andeutung krystallinischer Beschaffenheit, dass aber in demselben plötzlich rothe baumartige Verästelungen anschiessen, während der gelbe Niederschlag verschwindet. Andere Male fehlen die dendritischen Krystalle und der Niederschlag wandelt sich in grössere krystallinische Körner und Zusammenhäufungen von solchen um, an denen man nur hier und da Andeutungen von regelmässigen Flächen bemerkt. Die Erscheinung der Farbenverwandlung ist also wesentlich durch eine Krystallisation des Bleisalzes bedingt. In siedendem Wasser löst sich der rothe Niederschlag zu einer gelben Flüssigkeit auf. Beim Erkalten der Lösung setzt sich das Salz in scharlachrothen Körnern ab, an denen jedoch keine deutliche Krystallform wahrgenommen werden kann. Bei 150° — 160° getrocknet, verliert das Salz 2 At. Wasser und nimmt dabei eine schmutzig ziegelrothe Farbe an. Das trockne Salz enthält 37,11 p. c. Bleioxyd.

Beim Vermischen von chlorisatinsaurem Kali mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht im ersten Augenblicke ein gelbbrauner

voluminöser Niederschlag von dem Ansehen des Eisenoxydhydrates; dieser nimmt aber plötzlich eine tief blutrothe Farbe an und setzt sich als ein körniges schweres Pulver zu Boden. Bei Anwendung von essigsaurem Kupferoxyd erfolgt die Umänderung des braunen Niederschlages in den rothen sehr langsam. In einer stark verdünnten Auflösung von chlorisatinsaurem Kali bringt essigsaures Kupferoxyd keinen Niederschlag hervor. Erwärmt man aber die Flüssigkeit, so entstehen voluminöse braune Flocken, die erst nach längerem Stehen roth und körnig werden. Bei dem bichlorisatinsauren Kupferoxyd, welches ein gleiches Verhalten wie das chlorisatinsaure zeigt, ist auf diese merkwürdige Erscheinung zurückzukommen.

Verhalten des chlorisatinsauren Kalis gegen einige Metallauflösungen: Schwefelsaure Magnesia und Alaun geben keine sichtbare Veränderung; schwefelsaures Eisenoxydkali giebt einen rothbraunen, schwefels. Zinkoxyd einen gelben, schwefels. Nickeloxyd und Chlornickel nach einiger Zeit einen schwachen gelben krystallinischen, salpeters. Quecksilberoxydul einen hellgelben, salpeters. Quecksilberoxyd einen dunkelgelben N., Quecksilberchlorid giebt anfangs keine Veränderung, später eine schwache krystallinische Fällung; salpeters. Wismuthoxyd giebt einen tief orangegelben flockigen, Chlorcadmium einen gelben N.; schwefels. Eisenoxydul giebt keine Fällung; Chlorcalcium verhält sich wie Chlorbaryum und giebt ein gelbes krystallisirbares Salz.

Bichlorisatin. Eigenschaften s. a. a. O. Besteht aus:

	Gef. Mittel.			Berechnet.
C	46,41	16 =	1222,96	46,40
H	1,91	8 =	49,92	1,89
N	6,89	2 =	177,08	6,72
Cl	33,22	4 =	885,30	33,59
O	11,67	3 =	300,00	11,40
	100,00		2635,26	100,00

Bichlorisatinsäure. Das Bichlorisatin löst sich in Kalilauge in der Kälte mit tiefrother Farbe auf. Beim Erhitzen verschwindet diese Färbung, die Auflösung wird blassgelb und erstarrt beim Erkalten oder nachdem man sie abgedampft hat, zu einer Masse von glänzenden gelben Krystallschuppen, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren in starkem Alkohol reinigt. Versetzt man die conc. wässrige Auflösung des bichlorisatinsauren Kalis in der Kälte mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kleesäure oder Weinsäure, so wird die Bichlorisatinsäure als ein gelbes Pulver niedergeschlagen. Essigsäure bewirkt keine Fällung. Die Bichlorisationsäure ist in Wasser ziemlich leicht löslich, sie kann deshalb nicht ausgewaschen werden, und aus verdünnten Auflösungen des Kalisalzes wird durch stärkere Säuren nichts ausgefällt. Wenn man die gefällte Säure durch Auspressen

zwischen Fliesspapier so viel als möglich gereinigt hat, erscheint sie als ein dunkel, aber rein gelbes Pulver. In Kali löst sie sich sehr leicht zu einer gelblichen Flüssigkeit auf, ohne dabei zuerst, wie das Bichlorisatin, eine rothe Farbe anzunehmen. Zeigt sich bei der Auflösung zuerst eine rothe Farbe, so ist die Säure schon theilweise zersetzt und enthält Bichlorisatin. Obwohl die Bichlorisatinsäure beständiger ist als die Chloritinsäure, so gelingt es doch nur schwer, sie in einem einigermassen reinen Zustande darzustellen, indem sie sich schon beim Trocknen im luftleeren Raume, selbst in niedriger Temperatur, sehr leicht in Bichlorisatin und Wasser zersetzt. In Wasser löst sie sich mit blassgelber Farbe auf; erhitzt man aber die Lösung nur bis auf 60°, so färbt sie sich rothgelb und trübt sich, wenn sie concentrirt war, sogleich, unter Abscheidung von Bichlorisatin, oder sie setzt wenigstens beim Erkalten Bichlorisatin in Krystallen ab. Selbst bei gewöhnlicher Temp. erfolgt allmälig eine Zersetzung der aufgelösten Säure in Wasser und Bichlorisatin. Erhitzt man die trockne Säure bis 100°, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in Bichlorisatin. Es wurde versucht, die Zusammensetzung der Säure auf diesem Wege direct zu bestimmen. Bichlorisatinsäure, welche durch Schwefelwasserstoff aus dem Bleisalze abgeschieden und dann unter der Luftpumpe bei gewöhnlicher Temp. eingetrocknet worden war, hatte bereits beim Trocknen eine beginnende Zersetzung erlitten und zeigte an den Rändern der flockig krystallinischen Masse eine gelbrothe Färbung. Bei 100° getrocknet, verlor sie 8,171 p. c. Wasser. Eine durch Fällung des Kalisalzes mit Salzsäure, oberflächliches Waschen mit eiskaltem Wasser und wiederholtes Auspressen erhaltene, im Vacuo getrocknete Portion, die aber ebenfalls beim Zusammenbringen mit Kali schon eine schwache rothe Färbung gab, verlor bei 100° 7,239 p. c. Wasser. Diese Versuche, mit den Resultaten der nachfolgenden Analysen einiger Salze der Bichlorisatinsäure verglichen, zeigen, dass die freie Bichlorisatinsäure ausser dem zu ihrer Constitution gehörigen Wasser noch 1 At. Hydratwasser enthält.

Bichlorisatinsaures Kali bildet blassgelbe metallisch glänzende Blättchen und Nadeln. In kaltem Wasser löst es sich sehr leicht mit blass strohgelber Farbe auf; in siedendem in noch grösserer Menge, so dass die conc. Lösung beim Erkalten zu einer aus glänzenden Blättchen bestehenden Masse erstarrt, aus welcher die Mutterlauge nur durch Pressen entfernt werden kann. In kaltem Alkohol ist es schwer, in siedendem reichlicher löslich, und zwar um so reichlicher, je wasserhaltiger der Alkohol ist. Das Salz enthält 6,3 p. c. Krystallwasser, welches es erst bei 130° vollständig und selbst bei dieser Temperatur nur schwierig abgiebt.

Wird das Salz in absolutem Alkohol umkrystallisirt, so verliert es einen Theil des Krystallwassers.

Erhitzt man das Salz über freiem Feuer, so schwärzt es sich zuerst und zersetzt sich dann plötzlich mit einer Art von Verpuffung unter Erglimmen und Ausstossung eines gelben Rauches, wobei eine schlackig aufgetriebene kohlige Masse zurückbleibt, die durch Glühen an der Luft zu Chlorkalium mit Spuren von kohlensaurem Kali wird.

Das Salz besteht aus:

	Gef. Mittel.			Berechnet.
C	36,59	16 =	1222,96	36,67
H	1,83	10 =	62,39	1,86
N	5,33	2 =	177,08	5,30
Cl	26,65	4 =	885,30	26,50
O	12,50	4 =	400,00	12,00
KaO	17,10	1 =	589,90	17,67
	100,00		3337,63	100,00

Das krystallisirte Salz enthält 2 At. Wasser = 6,41 p. c. (gef. 6,22 p. c.); durch absoluten Alkohol wird demselben, wie es scheint, 1 At. Wasser = 3,26 p. c. (gef. 4,2 p. c.) entzogen.

Bichlorisatinsauren Baryt erhält man krystallisirt durch Vermischen einer siedenden Auflösung von bichlorisatinsaurem Kali mit Chlorbaryum. Es schiesst erst längere Zeit nach dem Erkalten der Flüssigkeit in goldgelben glänzenden Nadeln oder schmalen Blättern an. Beim Vermischen einer kalten conc. Lösung von chlorisatinsaurem Kali mit Chlorbaryum fällt es als ein gelbes Pulver nieder. Das krystallisirte Salz ist wasserhaltig und erfordert zur völligen Entwässerung eine sehr hohe Temperatur.

Das bei 160° getrocknete Salz hat folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.			Berechnet.
C	32,96	16 =	1222,96	33,01
H	1,72	10 =	62,39	1,68
N	5,09	2 =	177,08	4,80
Cl	23,83	4 =	885,30	23,89
O	10,67	4 =	400,00	10,80
BaO	25,735	1 =	956,90	25,82
	100,00		3704,63	100,00

Das wasserhaltige Salz enthält 2 At. oder 5,5 Wasser. Gefunden wurden im Mittel 5,8 — 5,67.

(Schluss folgt.)

Methode zu Bereitung narkotischer Extracte, von Brandes.

Die bekannten, zu wiederholten Malen gerügten, Nachtheile der in der *Pharm. Bor.* vorgeschriebenen Bereitungsmethode narkotischer Extracte veranlassten den Verf. zu Versuchen mit einer Methode, welche sich als vorzüglich bewährte und die er folgendermassen beschreibt:

1 Pfund (16 Unzen) des gröblich gepülverten Krautes wird in einen Deplacirungscylinder eingedrückt, aber nicht zu fest, und dann mit Spiritus von 65 bis 70 p. c. übergossen. Das Pulver befindet sich in dem Cylinder bekanntlich zwischen zwei kleinen Blechsieben, auf das unterste befestigt man zugleich eine Scheibe Filtrirpapier. Der Spiritus wird anfangs eingesogen, ohne dass etwas abtröpfelt, man giesst fortwährend nach. Endlich tröpfelt unten die Flüssigkeit ab, und zwar sehr concentrirt und intensiv dunkelgrün gefärbt; man giesst so lange Spiritus in den Cylinder nach, bis 90 Unzen aufgegeben sind, und hört dann auf. Man kann der Erschöpfung gewiss sein, denn die zuletzt abtröpfelnde Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten nur noch wenig Extract, die Unze kaum 3 Gran. Wenn das Abtröpfeln aus dem Cylinder aufhört, giesst man Wasser hinein, um durch dasselbe den noch in dem Kraute steckenden Spiritus, 10 — 12 Unzen, auszutreiben; man lässt abtröpfeln, bis man 90 Unzen Flüssigkeit wieder erhalten hat, oder bis die nach dem Aufgiessen des Wassers anfangs wenig gefärbt abtröpfelnde Flüssigkeit wieder eine dunklere braune Farbe annimmt, ein Zeichen, dass der noch zurückgebliebene Spiritus wenigstens grösstentheils entfernt ist, und nun der wässrige Auszug kömmt, der nicht in das Extract darf.

Die sämmtlichen geistigen Auszüge giesst man in eine Porcellanschale und stellt diese in die Destillirblase des Beindorf'schen Apparats, und destillirt allen Spiritus ab. Die Schale wird dann herausgenommen und enthält die Extractflüssigkeit, worin das Chlorophyll in Häuten und Körnern abgeschieden ist. Die Flüssigkeit wird filtrirt. Sie hat einen äusserst intensiven, fast unerträglichen narkotischen Geruch, den sie bei dem weiteren Abdampfen zu einem grossen Theil einbüsst. Die grünharzige Masse, welche auf dem Filter verbleibt, beträgt 4—5 Drachmen. Die Extractflüssigkeit wird endlich in einer kleinen Porcellanschale im Wasserbade bei 50—60° R. zur vorschriftsmässigen Consistenz gebracht.

Bei der näheren Betrachtung dieser Methode stellen sich nun folgende Vorzüge derselben heraus. Der ganze Verlauf der Darstellung des Auszuges des narkotischen Vegetabils findet, ohne alle von aussen angebrachte Wärme, bei der gewöhnlichen Temperatur statt. Das Durchtröpfeln der Flüssigkeit erfordert gegen 3—4 Tage. Nach der Vorschrift der Pharmakopöe ist das

Kraut eine eben so lange Zeit einer Digerirtemperatur ausgesetzt. Nach unserer Methode wird 1 Pfd. Kraut durch 90 Unzen Spiritus völlig erschöpft, und also durch eine Flüssigkeit, die keine 2 Pfd. Wasser enthält, während nach der Pharmakopöe auf dieselbe Krautmenge 8 Pfd. Spiritus (128 Unzen) und 10 Pfd. Wasser genommen werden müssen. Nach der Pharmakopöe ist nicht nur eine über viermal so grosse Menge Flüssigkeit zu verdampfen als nach unserer Methode, sondern diese Flüssigkeit besteht dazu noch über die Hälfte aus Wasser, und bedarf daher der Auszug, nach der Pharmakopöe bereitet, eine viermal längere Zeit und eine grössere Wärme, um zu der vorschriftmässigen Consistenz gebracht zu werden, als der nach unserer Methode dargestellte Auszug erfordert, nach welcher dazu noch der grösseste Theil verdunstet wird, mittels der angegebenen Abdestillirung des Spiritus, ohne dass die Luft Zutritt hat, also nicht verändernd darauf wirken kann, und nur ein kleiner Theil Flüssigkeit noch im Wasserbade in der offenen Porcellanschale zum Verdunsten übrig bleibt. Nach der Art, wie wir die Abdestillirung des Spiritus bewirken, ist endlich auch der Uebelstand gänzlich beseitigt, dass an einzelnen Stellen der Gefässwände eingetrocknete Extractbrühe durch grössere Hitze mehr oder weniger verkohlt werde.

Dass sich die nach unserer Methode erhaltenen und vom Spiritus durch Abdestilliren befreiten Extractflüssigkeiten endlich durch künstliche Austrocknungsmittel, mittels luftverdünntem Raum, durch Chlorcalcium u. s. w., noch durch weniger Wärme concentriren lassen, versteht sich von selbst.

Es lieferte 1 Pfund (à 16 Unzen) gepülvertes Bilsenkraut 3 Unzen 5 Drachmen, 1 Pfund gepülverter Belladonna 2 Unzen, 1 Pfund gepülvertes Schierlingskraut 3 Unzen 2 Drachmen Extract.

Das *Extract. Hyoscyami* hatte eine gelblichbraune Farbe, einen sehr betäubenden, dabei etwas süsslichen Geruch, und löste sich in Wasser vollkommen klar auf, die Auflösung war durchsichtig röthlichgelb, sie wurde durch Galläpfeltinctur stark getrübt, und nach einiger Zeit schieden sich viele gelbliche Flocken darin ab. In Alkohol löste sich das Extract.

Das *Extract. Belladonnae* war dunkelbraun ins Schwarzbraune, besass den eigenthümlichen widrigen narkotischen Geruch der Pflanze im hohen Grade, dabei etwas tabaksartig; in Wasser löste es sich völlig auf, die Auflösung war dunkelbraun und wurde durch Galläpfeltinctur reichlich getrübt, die sich ausscheidenden Flocken besassen eine schmutzig bräunlichgelbe Farbe. In Alkohol löste sich das Extract.

Das *Extract. Conii* hatte eine gelblichbraune Farbe, dem *Extract. Hyoscyam.* ganz gleich, einen intensiven narkotischen Geruch wie die Pflanze. Es löste sich in Wasser völlig und mit hellröthlichgelber Farbe auf, die Auflösung verhielt sich gegen Galläpfeltinctur wie das Bilsenkrautextract.

Sämmtliche Extracte waren noch nach $1\frac{1}{2}$ Jahren vollkommen gut in Consistenz und Geruch, und zeigten keine Spur von Schimmelbildung. *(Arch. der Pharm. XXII. p. 90—99.)*

Kleinere Mittheilungen.

Milchsaures Eisenoxydul wird von LOURADOUR zur Anwendung empfohlen. Die Milchsäure selbst erhält man für Darstellung des Salzes rein genug, wenn man gegohrne Molken mit Kuhmilch sättigt, filtrirt, das Filtrat mit Oxalsäure fällt, wieder filtrirt, die klare Flüss. zur Syrupsdicke abdampft, mit Alkohol vermischt, filtrirt und den Alkohol abdestillirt. Die so erhaltene syrupsdicke Milchsäure digerirt man im Sandbade mit Eisenfeile 7 Stunden lang, erhitzt dann zum Kochen, filtrirt heiss und lässt krystallisiren. Die Krystalle werden schnell mit Alkohol abgewaschen, getrocknet und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. — Das Salz bildet weisse, krystallinische, ziemlich luftbeständige, sauer reagirende, nicht sehr adstringirend schmeckende, in Wasser sehr wenig lösliche Blättchen. *(Bull de thérap. XVIII. p. 186.)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Hoffmann & Eberhardt

in

Berlin

Jägerstrasse No. 42, *Ecke der Oberwallstrasse*

empfehlen hierdurch ihr vollständig assortirtes Magazin:

pharmaceutischer, chemischer und physikalischer Geräthschaften und Apparate; meteorologischer, mineralogischer, geognostischer, mathematischer, optischer u. medicinisch-chirurgischer Instrumente.

Sie übernehmen die vollständige Einrichtung und Erneuerung von Apotheken, von Laboratorien und physikalischen Cabinetten für Gymnasien, Real- und Gewerbeschulen und ähnlicher Institute. Ein genaues, 84 Seiten haltendes, Preisverzeichniss über sämmtliche Verkaufsartikel, die sie nur in der grössten Vollkommenheit anfertigen lassen, ist von ihnen unentgeldlich in Empfang zu nehmen. Sie werden darauf bedacht sein, jeden Auftrag, durch die sorgfältigste Ausführung und stets im Interesse der resp. Herren Besteller zu realisiren.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

16. Mai 1840. № 20.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Ueber die Produkte der Einwirkung von Chlor und Brom auf Indig, von O. L. Erdmann. (Schluss.) — Ueber das Hellenin, von Ch. Gerhardt. — Ueber kohlens. Bleioxyd und Bleiweisspflaster, von Aug. Bette. — Kuhlmann über Aetherbildung durch Chloride, Fluoride und wasserfreie Säuren.

Ueber die Produkte der Einwirkung von Chlor und Brom auf Indig, von O. L. Erdmann.

(Schluss.)

Bichlorisatinsaures Kupferoxyd. Durch Fällung von bichlorisatinsaurem Kali mit schwefelsaurem oder salpeters. Kupferoxyd erhält man im ersten Augenblicke einen voluminösen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrates; in wenigen Augenblicken wird dieser flockig und blass grünlichgelb, zuletzt aber nimmt er eine sehr schöne carminrothe Farbe an und fällt als schweres körniges Pulver in der Flüssigkeit zu Boden. Beobachtet man diese Veränderungen unter dem Mikroskope, so sieht man, dass der zuerst entstehende Niederschlag vollkommen amorph und dass der Uebergang in die gelblichgrüne Färbung eine Krystallisationserscheinung ist. Die ganze Masse des Niederschlages geht dabei plötzlich in Zusammenhäufungen durchscheinender haarförmiger und büschelförmig vereinigter Krystalle über, an denen man jedoch auch bei der stärksten Vergrösserung keine regelmässigen Flächen wahrnehmen kann. Im Momente des Rothwerdens, welches von einzelnen Punkten aus sich rasch verbreitet, verschwinden die Krystalle wieder und statt derselben erscheinen einzelne unregelmässig gestaltete, durchscheinende rothe Körner, an denen ebenfalls keine ausgebildeten Flächen zu bemerken sind. Es ist nicht möglich, das Salz in einem der beiden Zustände, welche dem Rothwerden vorangehen, einer Untersuchung zu unterwerfen; die Farbenveränderung erfolgt, ehe man im Stande ist, die Flüssigkeit zu entfernen. Essigsaures Kupferoxyd giebt mit dem bichlorisatinsauren Kali einen braunen

Niederschlag, der erst nach längerem Stehen roth wird, ohne vorher die gelblichgrüne Farbe anzunehmen. Das rothe bichlorisatinsaure Kupferoxyd ist im getrockneten Zustande von carminrother Farbe; es würde als vorzügliche Malerfarbe dienen können, wenn es möglich wäre, dasselbe zu einem niedrigen Preise darzustellen. Mit einem harten Körper gedrückt, nimmt es Goldglanz an, welchen man auch schon, obwohl in schwächerem Grade, an dem Schaume der Flüssigkeit bemerkt, woraus es sich absetzt.

Es besteht aus:

C	37,86	16 =	1222,96	37,73
H	1,94	10 =	62,39	1,92
N	5,42	2 =	177,08	5,45
Cl	26,60	4 =	885,30	27,30
O	12,93	4 =	400,00	12,32
Cu O	15,25	1 =	495,70	15,28
	100,00		3243,43	100,00

Bichlorisatinsaures Silberoxyd wird durch Fällung von bichlorisatinsaurem Kali mit salpeters. Silberoxyd als ein blassgelber Niederschlag erhalten, der sich in vielem siedenden Wasser auflöst. Aus der erkaltenden Lösung schiesst es in kleinen büschelförmig vereinigten durchsichtigen Nadeln von gelblicher Farbe an. An der Luft erhitzt, schmilzt es zu einer braunen Masse, aus welcher sich Bichlorisatin sublimirt. Nach dem Glühen bleibt metallisches kohlehaltiges Silber, mit etwas Chlorsilber gemengt, zurück.

Besteht aus:

	Gefunden.			Berechnet.
C	29,07	16 =	1222,96	29,12
H	1,47	10 =	62,39	1,48
N		2 =	177,08	4,22
Cl		4 =	885,30	21,07
O		4 =	400,00	9,55
Ag O	34,11	1 =	1451,60	34,56
			4199,27	100,00

Das bichlorisatinsaure Kali giebt mit den Auflösungen der Metallsalze Reactionen, welche im Allgemeinen denen des chlorisatinsauren gleich sind. Mit salpetersaurem Wismuthoxyd liefert es einen orangegelben flockigen N. Quecksilberchlorid giebt keine Fällung. Salpetersaures Quecksilberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul geben gelbe N. Salpetersaures Nickeloxyd giebt eine geringe braungrüne, schwefelsaures Eisenoxydkali eine voluminöse braunrothe Fällung. Schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaure Magnesia, Alaun und schwefelsaures Chromoxydkali geben keine Niederschläge.

Chlor aus Harz. Beim Auskochen des mit Chlor behandelten Indigs bleibt eine harzähnliche Substanz zurück, die ein zufälliges secundäres Produkt zu sein scheint, da ihre Menge, je nach den Umständen, sehr verschieden ausfällt. Man erhält sie in der grössten Menge, wenn Indig in der Wärme mit Chlor behandelt wird, oder wenn man Indigblau in Schwefels. auflöst und dann bis zur vollständigen Zersetzung mit Chlor behandelt. Man erhielt in diesem Falle eine braune Masse, die nur wenig Chlorisatin und Bichlorisatin enthielt und der Hauptsache nach aus harziger Substanz bestand. In der geringsten Menge erhält man sie, wenn die Einwirkung in der Kälte geschieht und man sie, ehe der Indig vollständig zersetzt ist, unterbricht.

Das Harz, wie es nach dem Auskochen zurückbleibt, enthält noch Chlorisatin und Bichlorisatin. Um es hiervon zu trennen, wird es mit verdünntem Aetzkali behandelt, worin es sich sehr leicht löst. Die abfiltrirte Lösung übersättigt man mit Essigsäure, wobei das Harz ausgefällt wird, während Chlorisatin und Bichlorisatin aufgelöst bleiben. Das ausgewaschene Harz löst man in Alkohol, welcher dasselbe nach dem Verdunsten als eine schwarzbraune, glasige, spröde Masse von starkem Harzglanze zurücklässt. In siedendem Wasser schmilzt es und löst sich dabei in geringer Menge auf. Die weingeistige Auflösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag von bräunlicher Farbe.

Es besteht aus:

C	48,19	20	1528,7	49,27
H	3,51	16	99,8	3,21
Cl	29,28	4	885,3	28,53
N	3,59	1	88,5	2,85
O	15,43	5	500,0	16,14
	100,00		3102,3	100,00

Einwirkung des Broms auf das Indigblau. Die Produkte sind denen, welche das Chlor liefert, überaus ähnlich. Wird die gelbe Masse, welche durch Behandlung von feuchtem Indigblau mit Brom entsteht, destillirt, so erhält man das dem Chlorindopten entsprechende Produkt. Es gleicht ganz dem Chlorindopten, besitzt aber einen angenehmeren, süssen Geruch. Ein Versuch gab 75,1 Br. und 21,8 C. Nach der Formel C_{12} H_6 Br_6 O muss das Bromindopten enthalten 73,5 Brom und 22,9 Kohlenstoff.

Wird das Bromindopten mit Kali behandelt, so entweicht das Bromindatmit, das zurückbleibende bromindoptensaure Kali ist weit schwerer in Wasser löslich als das chlorindoptensaure.

Bromisatin. Durch Auskochen des mit Brom behandelten Indigs erhält man ein Gemenge von Bromisatin und Bibromisatin. Es bleibt eine kleine Menge harzähnlicher Substanz zurück. Das Bromisatin wurde nur in

geringer Menge erhalten, das Bibromisatin dagegen in sehr reichlichen Quantitäten. Beide gleichen den entsprechenden Chlorverbindungen. Mangel an Material hat nicht gestattet, das Bromisatin genauer zu studiren.

Das Bibromisatin gleicht in allen seinen Eigenschaften dem Bichlorisatin, besitzt jedoch eine noch glänzendere orange Farbe als dieses.

Es besteht aus:

	Gefunden.		At.	Berechnet.
C	33,07	16 =	1222,96	33,00
H	1,47	8 =	49,92	1,34
N	4,85	2 =	177,08	4,78
Br	53,62	4 =	1956,61	52,78
O	6,99	3 =	300,00	8,10
	100,00		3706,57	100,00

Bibromisatinsäure. Das Bibromisatin löst sich in Kali mit rother Farbe auf, die Lösung entfärbt sich aber nach einiger Zeit und es entsteht ein dem bichlorisatinsauren entsprechendes bibromisatinsaures Kali. Beim Erwärmen erfolgt diese Veränderung augenblicklich. Das bibromisatinsaure Kali wird sehr leicht krystallirt erhalten. Es bildet strohgelbe glänzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol schwerer löslich sind als das entsprechende bichlorisatinsaure Salz. Die Krystalle sind wasserhaltig. Das bei 155° getrocknete Salz enthält:

	Gefunden.		At.	Berechnet.
C	27,73	16 =	1222,96	27,73
H	1,50	10 =	62,39	1,42
N		2 =	177,08	4,02
Br	43,79	4 =	1956,61	44,37
O		4 =	400,00	9,07
KO	13,17	1 =	589,99	13,39
			4409,02	100,00

Das Atomgewicht der Bibromisatinsäure ist also 3819,04. Das krystallisirte Kalisalz enthält 2 Atome Wasser, berechnet 4,99 p. c., gefunden 4,64.

Zersetzt man die concentrirte Auflösung des bibromisatinsauren Kalis mit Salzsäure, so fällt die Bibromisatinsäure als ein gelbes in zugesetztem Wasser lösliches Pulver nieder; es ist indessen nicht möglich, die Säure trocken zu erhalten. Sie verwandelt sich beim Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur in Bibromisatin.

Die Reactionen des bibromisatinsauren Kalis sind denen des bichlorisatinsauren fast vollkommen gleich. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd giebt die Auflösung im ersten Augenblicke einen gelbbraunen gelatinösen Niederschlag,

der in wenig Augenblicken sich grünlich-gelb färbt und flockig wird. In diesem Zustande verharrt er einige Zeit, nach längerem Stehen wird er körnig und nimmt eine blutrothe Farbe an. Erhitzt man die Flüssigkeit, in welcher der gelbgrüne Niederschlag sich befindet, so erfolgt die Umänderung in Roth augenblicklich. Wenn man sich beeilt, den gelbgrünen Niederschlag auf ein Filter zu bringen, so gelingt es, ihn von der Flüssigkeit zu befreien, auszuwaschen und dann zwischen Papier auszupressen, ohne dass er sich noch verändert hat. Allein beim Trocknen unter der Glocke der Luftpumpe nimmt er dennoch die rothe Farbe an. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen gelben körnigen Niederschlag, der sich beim Sieden auflöst und sich nach dem Erkalten krystallinisch ausscheidet. Essigsaures Bleioxyd bringt einen hellgelben flockigen Niederschlag hervor, der sich ebenfalls beim Sieden auflöst und sich nachher in rothgelben Körnern wieder ausscheidet. Chlorbaryum und Chlorcalcium geben gelbe, in siedendem Wasser lösliche Niederschläge, die sich aus den erkaltenden Lösungen in Krystallen ausscheiden. *(Jahrb. f. pr. Chem. XIX. p.* 321 — 362.*)*

Ueber das Hellenin, von Ch. Gerhardt.

Die in der Wurzel von *Inula Hellenium* enthaltene kampherartige Substanz, Hellenin genannt, ist bekanntlich von Dumas analysirt, aber nicht näher untersucht worden. Der Verf. hat sich damit speciell beschäftigt und auch die Produkte der Einwirkung verschiedener Säuren und des Chlors auf dasselbe untersucht.

Hellenin. Darstellung: Man erhält es durch Ausziehung der frischen Wurzel mittels Alkohol, Abdestilliren des Alkohols und Krystallisiren des Rückstands; die Reinigung geschieht durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Auch bei Destillation der Wurzel mit Wasser geht H. in weissen Flocken über, welche das Wasser trüben, aber nur in sehr geringer Menge erscheinen. — Alte Wurzeln geben einen alkoholischen Auszug, welcher beim Abdampfen eine braune, ölige, beim Erkalten erstarrende, schwierig zu reinigende Masse liefert.

Eigenschaften: Das Hellenin krystallisirt in weissen vierseitigen Prismen, welche leichter als Wasser, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether, äth. Oelen und Kreosot sehr leicht löslich, pulverisirbar und von sehr schwachem Geschmack und Geruch sind. Sie schmelzen bei 72°, kochen bei 275 — 280°, wobei sie sich theilweis zersetzen, verflüchtigen sich aber schon bei niederer Temperatur. Geschmolzenes Hellenin erstarrt beim Erkalten krystallinisch, aber nur harzartig, wenn es einige Zeit im Schmelzen

erhalten wurde. — Aetzende Alkalien verändern es selbst in der Hitze nicht; es schmilzt in wässriger Kalilauge, löst sich auf und wird von Säuren unverändert gefällt. Conc. Schwefelsäure löst das H. bei gewöhnlicher Temp. mit rother Farbe, ohne Entwicklung von schwefliger Säure, auf, in der Lösung ist eine eigenthümliche Helleninschwefelsäure enthalten. Chlorgas wirkt in der Kälte, selbst im Sonnenlichte nicht auf Hellenin; in der Wärme aber bildet sich unter Salzsäureentwicklung ein harzartiger Körper (chlorwasserstoffs. Chlorhellenin); Brom wirkt schon bei gewöhnlicher Temp. eben so. Chlorwasserstoffgas wird von H. lebhaft absorbirt, das H. wird dabei flüssig und violett, an der Luft entwickelt das Produkt Salzsäure. Mässig conc. Salpetersäure löst H. ganz ruhig auf; W. schlägt unverändertes H. nieder. Erwärmt man aber, so verwandelt sich das H. in ein stickstoffhaltiges Harz, Nitrohellenin. Wasserfreie Phosphorsäure verwandelt das H. in der Wärme in Hellenin. Conc. Essigsäure löst das H. ganz unverändert auf. Wasser fällt die Lösung. Durch Destillation mit Aetzkalk giebt das H. eine gelbliche, neutrale, entzündliche, mit W. nicht mischbare, dem Aceton ähnlich riechende Flüssigkeit. Zinnchlorid und geschmolzenes Antimonchlorür färben das Hellenin dunkelroth wie Schwefelsäure; es scheint auch eine directe Verbindung statt zu finden.*

Zusammensetzung. Diese fand der Verf. wie Dumas:

	Dumas.	Gerhardt.		
C	76,9	77,32	77,40	77,98
H	8,8	8,56	8,45	8,62
O	14,3	14,12	14,15	13.50
	100,0	100,00	100,00	100,00

Dumas berechnet $C_{14} H_{18} O_2$; der Verf. findet aber die Formel $C_{15} H_{20} O_2$ mehr übereinstimmend mit den Zersetzungsprodukten:

C	14	77,43	15 =	1146,6	77,92
H	18	8,13	20 =	124,8	8,41
O	2	14,44	2 =	200,0	13,67
		100,00		1471,4	100,00

Diese Zusammensetzung kommt der des Kreosots nach Ettling sehr nahe.

Schwefelhelleninsäure *(acide sulfohellenique)*. H. löst sich in conc. Schwefels. mit rother Farbe; an feuchter Luft zersetzt sich die Ver-

* Kartoffelfuselöl färbt sich mit Zinnchlorid auch roth und giebt damit Krystalle, welche durch W. in Fuselöl und Zinnchlorid zerfallen. Eben so Bittermandelöl und Anisöl. Letzteres wird jedoch aus der Verbindung nicht als Oel, sondern in isomerischen käsigen Flocken abgeschieden.

bindung, indem sie Hellenin absetzt, auch Alkohol und Aether entfärben sie; in verschlossenen Gefässen wird sie allmälig schwarz, besonders in der Wärme, indem sich schweflige Säure bildet, Wasser scheidet dann nur noch braune Flocken ab. Bringt man rauchende Schwefelsäure unter gehöriger Abkühlung mit H. zusammen, so entsteht ohne Entwicklung schwefliger S. eine erst rothe, dann schwarze Masse, welche durch Wasserzusatz grün wird und gelbe, harzige, in Alkohol mit goldgelber Farbe lösliche Flocken eines nicht flüchtigen Körpers absetzt. Sättigt man die wässrige Flüss. mit kohlens. Baryt, so erhält man schwefels. Baryt und ein lösliches, bitter schmeckendes Barytsalz, dessen Lösung sich beim Abdampfen zersetzt, schwefels. Baryt und jenen gelben harzigen Körper fallen lässt. — Destillirt man H. mit Schwefels., so verkohlt sich die Masse unter reichlicher Entwicklung von schwefliger S., aber ohne Spur eines öligen Produkts. Auch erhielt man durch Behandlung des H. mit überschüssiger Schwefels. im Wasserbade kein isomerisches Oel.

Nitrohellenin. Heisse conc. Salpeters. oder rauchende Salpeters. geben unter Entwicklung rother Dämpfe mit H. ein rothes Harz. In der davon getrennten Flüss. wurde einmal nach einigen Tagen die Bildung feiner Nadeln bemerkt, deren Lösung Kalksalze nicht fällte. — Das Nitrohellenin erhält man rein, wenn man die salpetersaure Lösung in Wasser giesst, den gelben N. abfiltrirt und durch Wiederauflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser (indem man die alkoholische Lösung ins Wasser, nicht umgekehrt, giesst) reinigt. Bei 100° getrocknet bildet es ein gelbes Pulver, welches sich in Ammoniak mit rother Farbe löst. Die Lösung giebt mit Säuren einen eisenoxydhydratähnlichen N., welcher im Wasserbade zu einer rothen, durchsichtigen Masse eintrocknet; sie wird auch unvollständig von Bleisalzen und Silbersalzen gefällt. Das Nitrohellenin ist nicht flüchtig, in W. wenig, in Alkohol und in Salpeters. löslich; von Salpetersäureüberschuss wird es in Oxalsäure verwandelt. Mit schmelzendem Aetzkali behandelt verkohlt es und entwickelt Ammoniak. Die Resultate der Analyse sind folgende:

C	56,69	56,20	15 =	1146,6	56,31
H	6,15	5,82	18 =	112,3	5,51
N			2 =	177,0	8,69
O			6 =	600,0	29,49
				2035,9	100,00

Der Verf. sieht diese Verbindung als Hellenin an, worin H_2 durch $N_2 O_4$ ersetzt sind = $C_{15} H_{18} (N_2 O_4) O_2$. — Also auch hier ein ganz analoges Verhalten, wie bei den meisten ätherischen Oelen.

Chlorwasserstoffs. Chlorhellenin. Leitet man trocknes Chlorgas über schmelzendes Hellenin, so wird letzteres dick und entwickelt Chlor-

wasserstoff. Durch Auskochen des Produkts mit Alkohol erhält man eine gelbe Lösung, welche beim Erkalten gelbe Flocken fallen lässt. Diese Flocken, gehörig ausgewaschen und bei 100° getrocknet, bestehen aus:

C	48,3	48,10	15 =	1146,6	48,6
H	5,6	5,42	20 =	124,8	5,3
Cl	36,9	37,30	4 =	884,3	37,5
O			2 =	200,0	8,6
				2355,7	100,0

Also $C_{15}\ H_{18}\ Cl_2\ O_2 + H_2\ Cl_2$, der Analogie ähnlicher Verbindungen nach zu schliessen. In der Wärme giebt dieser Körper Salzsäure aus und hinterlässt ein chlorhaltiges Harz. In Aetzkalilauge löst er sich mit gelbrother Farbe; Säuren fällen aus der Lösung rothe, harzige, chlorhaltige Flocken (Chlorhellenin). — Das chlorwasserstoffsaure Chlorhellenin bildet ein gelbes Pulver, ist leichter als Wasser, schmilzt in gelinder Wärme unter Salzsäureentwicklung, verkohlt sich in der Hitze, löst sich leicht in Aether, sehr wenig in kaltem, gut in heissem Alkohol, gar nicht in Wasser. Brennt mit grüngeränderter Flamme. Durch trockne Destillation mit Aetzkalk liefert es reichliche Schuppen von Naphthalin. — Behandelt man H, mit unzureichender Menge von Chlorgas, so erhält man ein dem vorigen in jeder Beziehung ähnliches, aber nur 30,2 Cl, 53,3 C, 5,7 H enthaltendes Produkt ($C_{15}\ H_{18\frac{1}{2}}\ Cl_{1\frac{1}{2}}\ O_2 + H_{1\frac{1}{2}}\ Cl_{1\frac{1}{2}}$). — Also auch gegen Chlor ein dem Terpentinöl, Citronenöl u. s. w. analoges Verhalten.

Hellenen *(Hellenène)*. Destillirt man Hellenin mit wasserfreier Phosphorsäure, so geht in die Vorlage eine gelbliche, schwach dem Aceton ähnlich riechende leichte Flüss. über, welche von Schwefelsäure nicht verändert wird und daher durch Behandlung mit Schwefelsäure von Hellenin gereinigt und dann über Chlorcalcium getrocknet wurde. Sie bestand aus:

C	90,58		91,20	15 =	1146,7	91,8
H	10,37	9,4	8,87	16 =	99,8	8,2
	100,95		99,97		1246,4	100,0

Ein Nebenprodukt bildet sich nicht. — Das Hellenen ist farblos, schmeckt scharf, kocht bei 200°, befleckt Papier wie Oel, brennt mit russender Flamme, wird von rauchender Schwefelsäure erst in der Hitze verkohlt, von rauchender Salpeters. erst roth, dann grün gefärbt, aber durch W. scheinbar unverändert abgeschieden; durch Kochen mit Salpeters. wird es indessen verharzt.

Als Hauptresultat der Arbeit wäre wohl anzusehen, dass sich das Hellenin den meisten ätherischen Oelen ganz analog verhält, daher mit allem Rechte dieser Klasse von Körpern zugezählt wird. *(Ann. de Ch. et de Phys.* 1839. *Oct. p.* 163—183.*)*

Ueber kohlens. Bleioxyd und Bleiweisspflaster, von Aug. Bette.

Bekanntlich hat Pfaff angegeben, dass das Bleiweiss der ältern Methode basisch kohlens. Blei ($2\,PbO + CO_2$), das durch Fällung vom Bleisalze erhaltene aber neutrales und darin ihre verschiedene Deckkraft begründet sei. Bischof (Centralbl. 1836. S. 292) fand in allen Sorten gleichen Gehalt an Bleioxyd, bestimmte aber die Kohlensäure nicht; dies hat der Verf. jetzt gethan und ist zu Resultaten gekommen, welche weder mit Pfaff noch mit Bischof ganz übereinstimmen.

Der Verf. untersuchte zuerst ein Kremserweiss, welches aus einer alten Sammlung herrührte und von dem es gewiss war, dass es nicht nach dem von Thenard zuerst angegebenen Verfahren bereitet sein konnte. 10 Gran davon wurden in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, wobei keine Spur eines Rückstandes blieb; die Auflösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag auf ein doppeltes Filter gebracht, getrocknet und dann gewogen. Ein bestimmtes Gewicht wurde aus dem Filter genommen und geglüht, aus dem erhaltenen Verlust dann derjenige berechnet, welchen das auf dem Filter noch zurückgelassene erlitten haben würde, wenn es ebenfalls geglüht worden wäre. Auf diese Weise ergaben sich für das schwefelsaure Bleioxyd 11,55 Gran, worin 8,4967 Bleioxyd enthalten sind. — Die Bestimmung des Bleioxyds wurde wiederholt und dieses Mal von 10 Gran, 11,628 Gran schwefelsaures Bleioxyd oder 8,5539 Bleioxyd erhalten.

Um die Kohlensäure zu bestimmen, wurden 20 Gran des Kremserweisses in eine Retorte geschüttet, Wasser darauf gegossen und dann eine kleine Glasröhre mit concentrirter Schwefelsäure hineingeworfen und zwar so, dass sie in der Flüssigkeit stehen blieb. Nach dem Aufstecken des Stöpsels wurde die Retorte geschüttelt, dadurch die Glasröhre umgeworfen und so die Säure mit dem Bleiweiss in Berührung gebracht. Durch Erhitzen und Kochen wurde die Kohlensäure vollständig ausgetrieben und durch eine Auflösung von Chlorbaryum die mit kaustischem Ammoniak vermischt war, aufgefangen. Die Flüssigkeit hatte sich nur unbedeutend getrübt; das Gefäss wurde verschlossen und mehrere Stunden auf einer heissen Stelle stehen gelassen. Der jetzt entstandene kohlensaure Baryt wurde gesammelt, getrocknet, geglüht und gewogen. Er betrug von den angewandten 20 Gran des Kremserweisses 11,115 Gran, die 2,49 Gran Kohlensäure anzeigen. Die Kohlensäure wurde zum zweiten Male auf dieselbe Weise bestimmt und dieses Mal von 20 Gran Kremserweiss 11,484 Gran kohlensaurer Baryt erhalten, deren Kohlensäure 2,589 Gran beträgt.

Es war möglich, dass das in Untersuchung genommene Kremserweiss, ausser dem kohlensauren Bleioxyd noch etwas essigsaures Bleioxyd enthalten

konnte; um diese zu finden, wurde 1 Drachme mit 2 Drachmen concentrirter Schwefelsäure destillirt und ein nach schwefliger Säure riechendes Destillat erhalten, das mit kohlensaurem Baryt gesättigt in der abfiltrirten Lösung mit kohlensaurem Ammoniak versetzt nicht die geringste Spur eines Niederschlags hervorbrachte. Das Kremserweiss war demnach ganz frei von Essigsäure. Es enthielt 85,25 PbO, 12,65 O_2.

Der Verlust, welcher sich ergeben hat, kann nur im Gummi bestehen, welches, in Wasser gelöst, dazu verwendet wird, das Produkt in Formen zu bringen.

Berechnet man das Atomverhältniss, so ergiebt sich, dass beinahe 3 At. Bleioxyd mit 2 At. Kohlensäure in Verbindung stehen. Da nun bei den Bleisalzen das Verhältniss von 3 At. Oxyd auf 2 At. Säure nicht gewöhnlich ist, so ist anzunehmen, dass das untersuchte Kremserweiss eine Verbindung von gleichen Atomen neutralem und einfach basischem kohlensauren Bleioxyd repräsentirt = PbO CO_2 + CO_2, 2 PbO. Darnach berechnet müssen für 100 erhalten werden 88,35 Bleioxyd und 11,65 Kohlensäure.

Die untersuchte Verbindung giebt für 100 Theile 87 Bleioxyd und 13 Kohlensäure.

Es wurde nun auch das kohlensaure Bleioxyd untersucht, welches bei der Bereitung des essigsauren Kalis als Nebenprodukt abgefallen war. Zu bemerken ist, dass die Bleizuckerlösung vor dem Fällen nicht filtrirt wurde. Es gab nach dem obigen Verfahren 84,97 PbO und 15,82 CO_2.

Es wurde nun ein kohlensaures Bleioxyd durch Fällen einer filtrirten und mit etwas Essigsäure versetzten Auflösung von Bleizucker mit kohlens. Ammoniak bereitet. Dieses Bleiweiss liess finden: 83,492 PbO und 16,00 CO_2. Es ist also = PbO + CO_2.

Pfaff hat angegeben, dass das nach der ältern Weise bereitete Bleiweiss 91 p. c. Oxyd, und wenn das Fehlende Kohlensäure ist, 9 p. c. derselben enthält, was genau 2 Atome Bleioxyd und 1 Atom Kohlensäure beträgt. Es wäre daher nicht unwahrscheinlich, dass das nach der ältern Methode dargestellte Bleiweiss wechselnde Mengen von einfach basischem kohlensaurem Bleioxyd enthielte, da die Bereitungsart allerdings die Bedingungen enthält, ein Produkt mit variirendem Bleioxydgehalt zu liefern.

Einen solchen verschiedenen Oxydgehalt des Bleiweisses scheinen die verschiedenen Vorschriften zur Bereitung des Bleiweisspflasters anzudeuten, es wäre sonst nicht einzusehen, warum man nicht eine einzige Vorschrift als constant beibehalten hat, wie dieses bei dem Silberglättpflaster geschehen ist, zu welchem gewiss allgemein 5 Theile Glätte auf 9 Theile Oel vorgeschrieben sind. So schreibt Spielmann vor in seiner

Pharmacop. generelle	8	Th.	Bleiweiss	6	Th.	Oel			
Pharm. Bavar. u. *Saxon.*	8	„	—	4	„	—			
Van Mons Ph. universelle	8	„	—	8	„	—			
Swediaur Ph. med. pract.	1	„	—	12	„	—	3	Th.	Wachs
Pharm. Wirtemb.	8	„	—	1	„	—	4	„	—
— *Sardica*	8	„	—	8	„	—	2	„	—
Disp. fuldense	12	„	—	10	„	—	1	„	—
Van Mons	8	„	—	12	„	—	2	„	—
Derselbe 16 Th. Glätte	8	„	—	32	„	—	8	„	—

Nach der neuesten Preuss. Pharmacopoe sollen 1 Th. Glätte, $4\frac{1}{2}$ Th. Oel und 7 Th. Bleiweiss zum Pflaster genommen werden, allein man erhält nach derselben bei Anwendung eines neutralen kohlensauren Bleioxydes kein festes Pflaster, wenn man sich nicht durch einen grössern Zusatz von Glätte und etwas Wachs zu helfen sucht. Bevor der Verf. Gelegenheit hatte, sich von der verschiedenen Zusammensetzung des Kremserweisses zu überzeugen, legte er einmal die Angabe von Pfaff zu Grunde und berechnete, wie viel Oxyd nöthig sei, mit dem neutralen kohlensauren Bleioxyd ein basisches Salz hervorzubringen. Nach dieser Abänderung, die auf die Vorschrift der Pharmacopoe bezogen, 50 Theile Glätte, 46 Theile Bleiweiss auf 54 Theile Oel gab, wurde auf die schnellste Weise ein ausgezeichnet schönes Pflaster erhalten, allein dieses konnte nicht anders sein, da das Verhältniss der Glätte zum Oel grösser ist, als im Silberglättpflaster, und dies allein schon hinreichend sein musste, ein festes Pflaster zu bilden. Dieser Versuch beweist daher nur, dass selbst bei einem so grossen Zusatz von Glätte ein Pflaster von ausgezeichneter Weise erhalten wird. Da nun gegenwärtig das meiste im Handel vorkommende Bleiweis nach der neuern Methode bereitet worden ist und sich ohne Zusatz von Glätte nicht zum Pflaster eignet, so räth der Verf., so viel Glätte anzuwenden, als nöthig ist, mit dem Oel allein schon ein Pflaster zu bilden und das, was man an Glätte mehr genommen hat, von dem vorgeschriebenen Bleiweiss abzuziehen. Man wird dann auf 54 Oel, 30 Glätte und 66 Bleiweiss anzuwenden haben, wo dann stets ein gleichmässiges schönes Pflaster erhalten wird, das eben so gut auf dem Beindorff'schen Apparat bereitet werden kann, wie das Silberglättpflaster. An ein Biegen des Apparats ist hierbei nicht zu denken, da der zinnerne Rand von einem eisernen Ring gestützt wird. *(Ann. der Pharm. XXXIII. p. 251 — 258.)*

Kuhlmann über Aetherbildung durch Chloride, Fluoride und wasserfreie Säuren.

Diese Abhandlung ist die Fortsetzung der S. 233 abgebrochenen und enthält in der genauen Erzählung die Vorgänge, welche Statt finden, wenn man verschiedene Metallchloride, Fluorverbindungen und wasserfreie Säuren auf Alkohol und Holzgeist einwirken lässt, die Belege zu den dort ausgesprochenen allgemeinen Ansichten.

A. Versuche mit Alkohol.

Zinnchlorid und absoluter Alkohol. Mengt man gleiche Aeq. $Sn\,Cl_4$ (100 Th.) und Alkohol (35,87 Th.), so erhält man eine teigige Masse, welche bei 75° C flüssig wird, bei 127° etwas Salzs. und Chloräthyl entwickelt, bei 145° noch nicht eigentlich kocht, aber doch schon etwas Aether giebt, bei 150° regelmässig kocht und ein Gemenge von Chloräthyl und Aether liefert; weiterhin bis gegen 200° nimmt der Aether wieder ab und es destillirt nebst Zinnchlorid eine farblose, ölige, schwere, mit Aether mischbare Flüss. über. Diese Flüss. ist ein Gemenge von Chloräthyl und Zinnchloridäther mit freier Salzsäure; Zusatz von Kalilösung scheidet ein Gemenge von Aether und Salzs. ab. Der 28 Th. betragende Retortenrückstand bildete beim Erkalten noch im Halse sternförmige Krystallgruppen von Zinnchloridäther. Der früher frei übergegangene und der später isolirte Aether betrugen zusammen etwa 46 Vol. p. c. des angewendeten Alkohols. Zu keiner Zeit zeigt sich Wasser oder Alkohol. — Verändert man die Menge des Alkohols, so krystallisirt das Gemenge immer deutlicher, beim Erwärmen erscheint Anfangs nur Salzsäure und Zinnchlorid, später (bei etwa 160°) eine ölige Verbindung von Chloräthyl und Zinnchlorid und in dem Masse weniger freies Chloräthyl, als der Zinnchloridüberschuss zunimmt. Die Verbindung von Chloräthyl und Zinnchlorid entwickelt bei Wasserzusatz unter Erwärmung Aether. Bei 100 Zinnchlorid und 33 Alkohol gab der krystallinische trockne Retortenrückstand mit W. keinen Aether, aber damit erhitzt lieferte er von 80—170° Wasser und Alkohol. Er war also Zinnchlorid-Aether. Der Rückstand enthielt viel Zinnoxyd — kein Oxydul. — Vermehrt man im Gegentheil die Alkoholmenge über 1 Atom, so erhält man zwar immer noch beim Erkalten krystallinische Gemenge, welche anfangs (zwischen 140 und 160°) unter Sieden Aether und Chloräthyl, weiterhin freie Salzsäure, Chloräthyl und Zinnchloridäther entwickeln, woraus sich durch Kali noch Aether abscheiden lässt; indessen nimmt weiterhin, wenn der Alkoholzusatz bis 2 Aeq. steigt, die Aethermenge wieder ab und es destillirt vor der Aetherbildung viel Alkohol über. — Den meisten Aether gaben 100 Zinnchlorid und 46,25 abs. Alkohol. — Gegenwart von Wasser hindert die

Aetherbildung durch Zinnchlorid nicht, ja etwas wasserhaltiges Zinnchlorid wirkt noch besser, als ganz wasserfreies. Das aus dem Alkohol abgeschiedene Wasser wird übrigens von der Zinnchlorid-Aetherverbindung nicht zurückgehalten. Ueber die Resultate der verschiedenen Versuche mit Zinnchlorid giebt folgende Tabelle eine Uebersicht:

Versuch.	Gewichtstheile: Zinnchlorid	Gewichtstheile: Alkohol	Atomverhältnisse der Gemenge von $SnCl_4$ und $C_4H_{12}O_2$	Gewicht des zerlegten Alkohols.	Aether in Volumen auf 100 Vol. zerlegten Alkohols.	Beobachtungen.
A.	100	35,87	1 + 1	35,87	46	
B.	100	32,84	—	32,84	—	Wenig freier Aether.
C.	100	17,93	2 + 1	17,93	—	Kein freier Aether. Es geht $\frac{1}{5}$ des Chlorids vor der Zersetzung des Alkohols über.
D.	100	41,50	—	44,50	41	
E.	100	46,25	—	46,25	57	
F.	100	71,74	1 + 2	54,37	48	Es destilliren 17,37 Alkohol vor der Aetherbildg. über.

Eisenchlorid und Alkohol. Bei gleichen Aequiv. beginnt schon bei 90° die Entwicklung von Chloräthyl nebst etwas freier Salzsäure; dies geht bis 170°, dann entwickelt die trockne Masse nur noch Salzsäure. Der Rückstand war krystallinisch, enthielt noch viel Eisenchlorid. Bei der doppelten Menge Alkohol war das Resultat wesentlich eben so, das Destillat (welches 97 Volumen p. c. des Alkohols betrug) enthielt neben Chloräthyl auch gewöhnl. Aether. Bei weiterer Vermehrung des Alkohols destillirte wieder Anfangs Alkohol über. Bei Anwendung wasserhaltigen Eisenchlorids wurde etwas mehr gewöhnlicher Aether erhalten; der Aether destillirte mit Wasser, zuletzt mit etwas Weinöl über. — Die Tabelle über die Resultate theilen wir nicht mit, da die Ausbeute nur als Gemenge von Chloräthyl und Aether angegeben, also ohne praktische Bedeutung ist.

Antimonchlorid und Alkohol erhitzen sich zusammen, die braune

Flüss. krystallisirt nicht; in der Hitze giebt sie erst Alkohol, bei 140° — 170° Chloräthyl und Aether, später Salzsäure; der Rückstand ist basisches Antimonchlorid.

Chlorarsen und Alkohol geben bei 115—130° Alkohol, dann hört das Sieden auf, beginnt bei 180° wieder und nun kommt reines Chlorarsen. Kein Aether.

Chlorzink und Alkohol geben, wenn ersteres wasserfrei ist, nur Chloräthyl, dagegen bei Wassergehalt auch viel Aether; chloräthylfreien Aether, wie Masson, erhielt der Verf. nicht.

Chloraluminium und Alkohol bilden unter Erwärmung eine klebrige, gelbliche Flüss., welche in der Hitze erst überschüssigen Alkohol und etwas Chlorid, dann bei 170—200° Chloräthyl, später Salzsäure giebt und einen thonerdereichen Rückstand lässt.

Fluorboron und Alkohol. Sättigt man absoluten Alkohol mit Fluorborgas (welches schon von Gay-Lussac und Thénard, später von Desfosses als äthererzeugend angegeben ist), so erhält man eine farblose, rauchende, sauer riechende Flüssigkeit (Fluorboralkohol). Bei 80° kocht dieselbe und destillirt bis gegen 135° unverändert über (sie enthielt etwas Fluorsilicium); später erschien ein farbloses, mit grüner Farbe brennendes, bei Wasserzusatz ätherartig riechendes, mit Kali Aether lieferndes Destillat (Fluorboräther). Ueber 170° erscheinen klebrige Zersetzungsprodukte. Bricht man die Destill. früher ab, so giebt der Retorteninhalt mit Kali viel Aether, bei Destillation später auch Alkohol.

Fluorsilicium und Alkohol. Die Resultate sind den vorigen nicht ähnlich; von 80 — 160° destillirte fortwährend die mit rother Flamme unter Kieselerdeabsatz brennende, mit Kali nur Alkohol — keine Spur Aether — liefernde Lösung von Fluorsilicium in Alkohol über.

Wasserfreie Schwefels. und Alkohol. Bekanntlich giebt ein mit wasserfreier Schwefels. gesättigter Alkohol nach Magnus durch Destill. keinen Aether. Der Verf. fand, dass unter gewissen Bedingungen doch Aether entstehe. Wir geben die hierauf bezüglichen wichtigen Versuche wörtlich wieder: *A.* Bei Anwendung von 1 Atom SO_3 (100 Th.) und 1 Atom $C_4 H_{12} O_2$ (115,85 Th.) destillirte, ohne Aufwallen, von 120° —130° etwas Alkohol, bei 135°, wo Sieden eintrat, Alkohol und Aether, bei 140° — 175° reiner Aether. Bei 175° erzeugte sich schweflige Säure und eine klebrige, farblose Materie, die in Berührung mit Wasser süsses Weinöl gab. Von Anfang der Operation bis gegen 140° waren 21,23 Alkohol übergegangen, der etwas Aether enthielt; es wurden darauf 23,0 Th. Aether aufgefangen. Da sich hierbei 94,62 Alkohol zersetzten, indem der Rest vor der Aetherbildung überdestillirt war, so entspricht die erhaltene

Menge Aether 24,3 Gewichtsprocenten der Menge des Alkohols, welche der Zersetzung unterlag.

B. 4 Atome SO_3 (100 Th.) und 3 Atome $C_4 H_{12} O_2$ (86,88 Th.) bildeten eine farblose, klebrige, selbst bei — 10° nicht krystallisirbare Flüss. Bei 140°, wo das Sieden ganz eingetreten war, bildete sich sogleich bis zu 175 — 180° Aether, worauf etwas schweflige Säure bemerkbar war. Bei 200° ölbildendes Gas; es destillirt eine klebrige, saure Flüssigkeit, die aus einer Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Schwefelsäure zu bestehen scheint, sofern sich mit Wasser süsses Weinöl daraus abscheidet. — Die Menge des in diesem Versuche erhaltenen Alkohols betrug 44,25 p. c. des zersetzten Alkohols.

C. Bei Anwendung von 1 Atom SO_3 (100 Th.) und 2 Atome $C_4 H_{12} O_2$ (231,70 Th.) fing das Sieden bei 120° an; bis zu 135° waren 131,85 Th. Alkohol übergegangen; von da an bis zu 170° bildete sich Aether und dann schweflige Säure und ölbildendes Gas mit einer klebrigen Materie, welche mit Wasser süsses Weinöl lieferte. Die Menge des unverändert abgeschiedenen Alkohols betrug etwas mehr als die Hälfte des angewendeten, die Menge des erzeugten Aethers 24 p. c. des zersetzten Alkohols.

D. 3 Atome SO_3 (100 Th.) und 2 Atome $C_4 H_{12} O_2$ (77,23 Th.) lieferten bei 140 — 160° Aether, ohne vorhergängigen Alkohol; bei 170° ölbildendes Gas und schweflige Säure, bei 160 — 180° schweflige Säure, Weinöl und Wasser. — Die Menge des Aethers betrug 16,13 p. c. des angewendeten Alkohols.

E. Bei Anwendung von 2 Atomen SO_3 (100 Th.) auf 1 Atom $C_4 H_{12} O_2$ (57,92 Th.) entwickelte sich schon bei 120 — 140° schweflige Säure, bei 150° condensirte sich eine sehr saure, klebrige Flüss., welche mit Wasser Weinöl lieferte; bei 160 — 170° ölbildendes Gas und schweflige Säure; bei 180° destillirt viel der klebrigen Substanz, bei 200° bläht sich der Retorteninhalt auf. Zu keinem Zeitpunkt der Operation bildete sich Aether.

F. Analoge Resultate wurden erhalten, wenn die Menge der Schwefelsäure noch mehr vermehrt wurde. Ein Gemenge von 4 Atomen Säure auf 1 Atom Alkohol bildete eine schwach rauchende Flüssigkeit, aus der sich bei 0° Krystalle von wasserfreier Schwefelsäure ausschieden. Ueberschreitet man die Menge der Säure noch mehr, so destillirt ein Theil der letzteren, noch vor der Zersetzung des Alkohols in ölbildendes Oel, über. In der nachstehenden Tabelle sind die verschiedenen, bei der Zersetzung des Alkohols durch wasserfreie Schwefelsäure erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Versuch.	Gewicht der Schwefels.	Gewicht des Alkohols.	Atomverhältnisse v. SO_3 + $C_4H_{12}O_2$	Gewicht des zers. Alkohols.	Gewicht d. Aethers auf 100 Th. zers. Alkohol.	Bemerkungen.
A.	100	115,85	1 + 1	94,62	24,30	Der überschüssige Alkohol destillirte zuerst.
B.	100	86,88	4 + 3	86,88	44,25	
C.	100	231,70	1 + 2	99,75	24,0	Der überschüssige Alkohol destillirte zuerst.
D.	100	77,23	3 + 2	77,23	16,13	
E.	100	57,92	2 + 1	57,92	—	
F.	100	28,96	4 + 1	28,96	—	

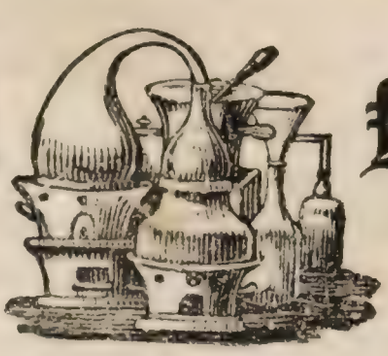
Es lässt sich hieraus entnehmen, dass die Gegenwart des Wassers bei der Reaction der Schwefelsäure auf den Alkohol von mächtigem Einfluss sein, und die Verhältnisse der zur Aetherdarstellung anzuwendenden Materien modificiren muss; man könnte sich sonst nur schwierig erklären, wie man dazu geführt wurde, den Aether als das Produkt der Zersetzung eines sauren schwefelsauren Salzes (Aetherschwefelsäure) zu betrachten. Wenn die Gegenwart des Wassers ohne Einfluss wäre, so dürfte man keinen Aether erhalten, wenn man, wie dies Liebig angiebt, ein Gemenge von 5 Th. Alkohol von 90 p. c. mit 9 Th. Schwefelsäurehydrat, was 2 Th. Schwefelsäurehydrat auf 1 Th. absoluten Alkohol entspricht, erhitzt.

Aus dem folgenden Versuche ist der Einfluss des Wassers ersichtlich: 2 Atome SO_3, H_2O (100 Th.) und 1 Atom $C_4H_{12}O_2$ (47,31 Th.) kommen bei 100° ins Sieden und liefern sogleich bis zu 165° Aether, worauf sich viel schweflige Säure, etwas Essigsäure, Weinöl, ölbildendes Gas und Wasser bilden. Bei 180° bläht sich der Retorteninhalt auf. Die Menge des erhaltenen Aethers stieg auf 22 p. c. des zersetzten Alkohols. Dieses Resultat scheint zu beweisen, dass in dem Schwefelsäurehydrat die Eigenschaften der Säure zum Theil durch Wasser abgestumpft sind und demzufolge ihre Einwirkung auf den Alkohol weniger energisch ist.

(Schluss folgt.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



23. Mai 1840. **№. 21.**

Redaction: *Dr.* **A. Weinlig und** *Dr.* **E. Winkler.**

INHALT. Kuhlmann über Aetherbildung durch Chloride, Fluoride und wasserfreie Säuren. (Schluss.) — Schwefels. und salpeters. Salze des Quecksilbers und ihre Verbindungen mit Ammoniak, von Kane. — Darstellung des Arsens im Kleinen und Arsenjodür, von A. Bette. — Aloësäure, von Boutin. — Freie unterschweflige Säure, von Langlois.

Kl. Mitth. Alkoholische Jodtinctur.

Kuhlmann über Aetherbildung durch Chloride, Fluoride und wasserfreie Säuren.

(Schluss.)

Wasserfreie Phosphorsäure und Alkohol. Absoluter Alkohol bildet mit wasserfreier, durch Verbrennen von Phosphor in trocknem Sauerstoffgas bereiteter, Phosphorsäure eine syrupartige Flüssigkeit, unter beträchtlicher Wärmeentbindung. Bei der Destillation dieser Flüssigkeit, wenn sie mit einem Ueberschuss von Säure bereitet ist, erhält man weder Alkohol noch Aether, sondern ölbildendes Gas. — Man löste nun wasserfreie Phosphorsäure in einem Ueberschuss von absolutem Alkohol auf. Bei 80° trat Sieden ein, es entwickelte sich Alkohol bis zu 140°, worauf das Sieden bis gegen 175° aufhörte; bei dieser Temperatur bildete sich eine sehr geringe Menge Aether. Von 175 — 200° ölbildendes Gas; es destillirte auch etwas sehr saures, klebriges, Barytwasser nicht fällendes Produkt.

B. Versuche mit Holzgeist.

Zinnchlorid und Holzgeist. 1 Aeq. (100 Th.) Zinnchlorid und 2 Aeq. (49,78 Th.) Holzgeist geben ein Gemenge, welches bei 90° kocht bei 100° entwickelt sich nicht condensirbares Chlormethylgas, später eine farblose, ätherartige, entzündliche, bei 60° kochende, etwas Salzsäure und Zinnchlorid enthaltende Flüssigkeit; bei 140° viel Salzs., bei 150 — 160° viel Chlormethyl und Salzs. und eine durch Kali Holzäther gebende Flüss. (Holzäther-Zinnchlorid?); bei 175° erschien eine Flüss., welche mit Kali Chlormethyl entwickelte und Zinnoxyd fallen liess. Der Rückstand war

braun, aufgebläht, gab an W. Zinnchlorür ab. — Bei Verdoppelung des Holzgeistes ging zuerst die Hälfte des Holzgeistes frei über, erst bei 125° kam etwas Holzäther, bei 140—150° Chlormethylgas, weiterhin nur Zinnchlorid, Salzs. und eine Flüss., die durch W. etwas flüssigen Aether abschied. — Wurde dagegen das Zinnchlorid vermehrt, so ging bei 120° Chlormethyl und Salzsäure, bei 130° ein krystallisirbares Zinnchlorid-Chlormethyl über. Zu dieser Zeit giebt der Retorteninhalt, mit W. erwärmt, viel Chlormethylgas und etwas durch W. abscheidbaren Holzäther.

Eisenchlorid und Holzgeist. 100 Th. (1 At.) Eisenchlorid und 40,2 Th. (2 At.) Holzgeist geben eine klebrige Flüss., welche von 80° an unverdichtbares Chlormethyl, später auch Salzs. und bei 120—130° dieselbe Flüss., wie bei Zinnchlorid, welche durch Kalizusatz Chlormethylgas entwickelt; später erscheint viel Salzsäure. Der Rückstand enthält Kohle und Eisenchlorür. — Verdoppelung des Holzgeists gab zuerst ein mit W. etwas Aether abscheidendes, mit Kali Chlormethylgas entwickelndes Destillat, von 120° an ein Anfangs chlormethylreiches, später salzsäurereiches Produkt, von 170° an kam nur noch Säure und Wasser; Rückstand wie oben. — Vermehrung des Eisenchlorids gab schon von 50° an Chlormethyl, später nahm die Salzsäure immer mehr zu, bei 160° hörte der Chlormethyl auf. Flüssiger Aether wurde nicht erhalten.

Antimonchlorid und Holzgeist erhitzen sich sehr stark mit einander; bei 75° geht Holzgeist, bei 100—160° Chlormethyl und Salzs., von 160° an auch Antimonchlorid-Holzäther über, welcher schon durch W. z. Th. zersetzt wird und verdichtbaren Holzäther abscheidet.

Nach allem Vorhergehenden hat die Einwirkg. gewisser Chloride auf den Holzgeist mit der auf den Alkohol eine grosse Analogie; es bilden sich ebenfalls zwei verschiedene Aether, wenn das ätherbildende Chlorid nicht vorherrscht, und nur chlorhaltiger Aether, wenn dies der Fall ist. Diese Aether gehen meistens in Verbindung mit den Chlorüren, von denen sie durch Wasser abgeschieden werden, über. Die Aetherification des Holzgeistes geht im Allgemeinen bei niedrigeren Temperaturen vor sich, wie die des Alkohols. Das bei gewöhnlicher Temp. condensirbare Produkt bildet sich bei 120—130° und weicht in einigen seiner Eigenschaften wesentlich von dem mittels Schwefelsäurehydrat erhaltenen Methylenäther ab; vielleicht ist es ein mit letzterem, der nach Dumas und Boullay noch nicht bei — 16° sich verdichtet, isomerer Körper. — Bemerkenswerth ist, dass sich der Holzgeist mit den Chloriden immer färbt, was der Alkohol nicht thut; ausserdem hinterlässt der Holzgeist immer einen Rückstand von harzartigem Ansehen und bei Eisenchlorid viel Kohle. Die Chloride gehen endlich alle in Chlorüre über, was bei dem Alkohol nicht der Fall ist.

Fluorbor und Holzgeist geben eine rothbraune, rauchende (Kieselerde abscheidende) Flüssigkeit, welche bis 80 — 130° ebenfalls unverändert überdestillirt; von 130° an kommt der mit grüner Flamme brennende, durch Kali Holzäther gebende Fluorborholzäther; bei 150° etwas freier Holzäther, bei 175 — 200° eine ölige, saure, gelblichweisse Materie, welche mit Kalilauge Holzätherdämpfe entwickelt.

Fluorsilicium wird von Holzgeist wenig absorbirt. Die Verbindung giebt durch Destillation keinen Aether. Erst bei 150° erscheint etwas öliger Kohlenwasserstoff.

Wasserfreie Schwefelsäure löst sich in Holzgeist unter Erhitzung mit rothbrauner Farbe; die Lösung kocht bei 70°, giebt bis 135° Holzgeist, dann reichlich Holzäther; bei 160° etwas Oel, bei 185° schweflige S. und Kohlenwasserstoffgas.

C. Einfluss des Luftdrucks bei der Aetherbildung; Weinölbildung bei niederer Temperatur.

Man hat bemerkt, dass bei allen den Versuchen, wo die Aetherification des Alkohols vor sich ging, die Entwickelung des Aethers oder der ätherartigen Verbindungen bei 130 — 140° anfing. Um sich zu überzeugen, ob dies ein zufälliges Resultat sei, oder ob der Aether sich bei der Zersetzung seiner Salze nur bilden könne, wenn diese Zersetzung bei den angegebenen Temperaturen statt findet, modificirte der Verf. in einer Reihe von Versuchen den Zeitpunkt der Zersetzung der Aetherverbindungen, indem er im leeren Raume oder unter einem geringeren Drucke, als der der Atmosphäre, destillirte.

Der Apparat bestand aus einer Retorte, verbunden mit einer Vorlage, welche mit einem Gemenge von Eis und Kochsalz umgeben war; der Tubulus der Vorlage stand mit dem Recipienten einer Luftpumpe in Verbindung. Die das zum Gebrauch bestimmte Gemenge enthaltende Retorte sass in einem Oelbade, so dass man die Temperatur stufenweise erhöhen konnte. Oben haben wir gesehen, dass ein Gemenge von 2 At. Schwefelsäurehydrat und 1 At. wasserfreiem Alkohol bei 146° Aether liefert, ohne vorhergängige Entwickelung von Alkohol; die Menge des erhaltenen Aethers betrug ohngefähr $\frac{1}{4}$ des angewendeten Alkohols. Ein Gemenge nach denselben Verhältnissen, und wovon ein Theil, auf dem gewöhnlichen Wege, bei 140° viel Aether entwickelte, wurde in die Retorte gebracht und darin ein Vacuum von 4 Centimeter Quecksilberstand unterhalten. Bei 86° trat das Sieden ein, und es entwickelte sich absoluter Alkohol bis zu 104°. Bei 104° erzeugten sich weisse Dämpfe, welche sich in der Vorlage als vollkommen farbloses Oel von scharfem Geschmack und aromatischem Geruch verdichteten. Dieses Oel erschien vor der schwefligen Säure, gleichzeitig mit ersterem

destillirte viel Wasser über. Die Temperatur wurde nach und nach bis auf 145° gesteigert, und man bekam immer Wasser, Oel und gegen Ende etwas schweflige Säure. Bei 145° wurde eingehalten und der Luftdruck wieder hergestellt. In der Wärme gab dann das Gemenge keine Spur von Aether mehr, sondern die gewöhnlichen Zersetzungsprodukte des Alkohols bei Gegenwart eines grossen Säureüberschusses. Auch bei zwei wiederholten Versuchen war es nicht möglich, die geringste Spur von Aether zu verdichten; nur die zuletzt übergegangenen Antheile von Alkohol hatten einen aromatischen, dem des Aethers ziemlich analogen Geruch, sie enthielten aber Oel aufgelöst, welches den Geruch des Alkohols modificiren konnte.

Um sich zu überzeugen, ob die Erzeugung des Chlorwasserstoffäthers analoge Bedingungen erfordere, schritt man zu Wiederholung des beschriebenen Versuchs mit Alkohol und Zinnchlorid. Das Gemenge bestand aus gleichen Volumen beider Flüssigkeiten und die Leere war bei 4 Centimetern Quecksilberhöhe. Bei 30° sublimirte etwas der Alkoholverbindung in dem Retortenhals in glänzenden Sternchen. Bei 60° waren die Krystalle durch Tröpfchen von Flüssigkeit ersetzt. Bei 75° schmolz die Masse und sogleich entwickelte sich reichlich Zinnchlorid, dessen Dampf sich in der Vorlage verdichtete; es bildeten sich noch einige Krystalle, die aber bald durch das Chlorid fortgerissen wurden; gleichzeitig wurde etwas Salzsäure frei. Man erhitzte bis auf 100°, worauf Luft zugelassen wurde. Die aufgefangene Flüss. war, wie eine Kobaltauflösung, rosenroth gefärbt und rauchte an der Luft; sie war Zinnchlorid, das sehr wenig Alkohol enthielt. — Da der Rückstand in dem Ballon an der Luft reichliche Dämpfe von Zinnchlorid ausstiess, so setzte man die Hälfte, der früher angewandten Menge, Alkohol zu. Es wurde von Neuem unter einem Druck von 4 Centimetern Quecksilber erhitzt; das Sieden trat bei 85° ein, es destillirte fast so viel Alkohol über, als zugesetzt war; bei 95° ging auch etwas von der Alkoholverbindung über, die bei 125° durch die Destillation einer Verbindung von Salzsäure und Zinnchlorid, begleitet von viel Salzsäure, mit fortgerissen wurde. Es erschienen kaum merkbare Spuren Aethylchlorür, nach der Färbung der Flamme des bei 95° destillirten Alkohols zu schliessen; aus den verdichteten Flüssigkeiten liess sich kein Oel abscheiden. Bei 160° wurde eingehalten; der Retorteninhalt war weiss, leicht, blähte sich in der Hitze auf, verkohlte unter Entwickelung von viel empyreumatischem Oel. Es geht bei dieser Reaction etwas Zinnchlorid in Chlorür über.

Mit Eisenchlorid wurden analoge Resultate erhalten; zuerst ging ein grosser Theil des Alkohols über, dann kam Salzsäure und Wasser, die Bildung von Chlorwasserstoffäther konnte aber nicht gut nachgewiesen werden, da sich keine Spur davon condensirte, obschon die Vorlage auf — 10° erkältet war.

Der rasche Uebergang des Alkohols in Weinöl bei niedrigeren Temperaturen, ohne Bildung von Aether, deutet bei den ätherbildenden Körpern auf eine mächtige Neigung hin, die Bildung dieses Oels bei allen Temperaturen hervorzurufen, ohne dass die Erzeugung des Aethers als intermediäres Produkt nothwendig ist. Es wurde absoluter Alkohol mit Fluorborongas gesättigt. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit stiess an der Luft reichliche weisse Dämpfe aus. Ein Theil dieser Flüss. lieferte, bei ihrer Berührung mit Wasser, unveränderten Alkohol. Eine andere Portion davon wurde, bei 12 — 15°, in einer verschlossenen Flasche 15 Tage lang aufbewahrt. Sie hatte ihr Ansehen nicht geändert, schied aber, auf Zusatz von Wasser, ein wenig eines gelben Oels ab, während die Flüss. einen sehr unangenehmen Lauchgeruch annahm. Dieses wässerige Gemenge lieferte bei der Destillation viel übelriechenden Alkohol, der eine öhartige, gelbe, in der Kälte sich theilweise abscheidende Materie mit sich fortriss. Der unangenehme Geruch scheint von der Bildung dieser Materie herzurühren. In der Wärme nahm die Flüss. in der Retorte eine rothbraune Farbe an, und es bildeten sich auf der Oberfläche Oeltröpfchen. Beim Erkalten schieden sich Krystalle von Boraxsäure aus, welche mit dem gebildeten Kohlenwasserstoff verbunden zu sein schien. Diese Krystalle sind warzenförmig, sehr schön rosenroth, werden in der Hitze schwarz, unter Abdestillation von Oel, und schmelzen alsdann. Diese saure Verbindung ist in kaltem Wasser wenig löslich, wird von Kali zersetzt und scheint nicht sehr stabil zu sein. *(Annal. der Pharm. XXXIII. p.* 192—224.)

Ueber die schwefels. und salpeters. Salze des Quecksilbers und ihre Verbindungen mit Ammoniak (Amid), von Kane.

Diese Abhandlung schliesst sich unmittelbar an die im Centralbl. 1836 S. 607 ff. mitgetheilte Abhandlung des Verf. über weissen Präcipitat u. s. w. an und soll Thatsachen zu weiterer Begründung der vom Verf. aufgestellten Theorie dieser Art von Verbindungen (als Amidverbindungen) liefern. Es war dabei aber auch nöthig, die Zusammensetzung der verschiedenen hier in Frage kommenden Metallsalze auch vor der Verbindung mit Ammoniak nochmals sorgfältig zu untersuchen.

1. Schwefels. Quecksilberoxyd und Ammoniak. Das neutrale schwefelsaure Salz besteht aus

HgO	72,98	1	73,18
SO_3	26,72	1	26,82
	99,70		100,00

Das basische Salz *(Turpethum minerale)* besteht aus

HgO	88,71	89,24	88,76	3	89,09
SO_3	10,89	10,87	11,08	1	10,91
	99,60	100,11	99,84		100,00

Behandelt man neutrales schwefels. Quecksilberoxyd mit Ammoniak, so bildet sich erst etwas Turpeth, welcher aber wieder verschwindet und einem weissen Pulver Platz macht, welches sich namentlich durch Kochen schnell erzeugt, auch durch Behandlung des Turpeths mit Ammoniak entsteht. Dieser schon von FOURCROY bemerkte Körper wird von Wasser nicht zersetzt, aber ein wenig aufgelöst. In der Hitze wird er braun, giebt etwas Ammoniak, viel W. und Stickstoff und hinterlässt schwefels. Quecksilberoxyd, welches sich weiterhin wie gewöhnlich zersetzt; er ist in Salpeters. und Salzs. löslich; mit W. angerührt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, lässt er Schwefelquecksilber fallen, während neutrales schwefels. Quecksilberoxyd in Auflösung bleibt. Der Verf. nennt ihn *Turpethum ammoniacale (ammonia turpeth)*. Durch Auflösung desselben in Salzs. und Fällen der Lösung mit Chlorbaryum erhielt man 8,28 p. c. Schwefelsäure, aus der Flüss. fällte Schwefelwasserstoff 83,69 p. c. Quecksilber. — Als man 100 Th. neutr. schwefels. Quecksilberoxyd mit Ammoniaküberschuss kochte, erhielt man 79,31 Th. trocknes *Turp. ammoniacale*, in der Flüssigkeit waren 20,245 Schwefels. und 1,96 Quecksilberoxyd (gleich 2,68 unzersetztes schwefels. Quecksilberoxyd, so dass 100 Th. wirklich zersetztes Salz 81,48 *Turp. ammon.* und 20,06 Schwefels. geliefert hatten). — Durch Zersetzung des mit Wasser angerührten *Turp. ammon.* mittels Schwefelwasserstoff wurden 83,35 p. c. Quecksilber ausgefällt; die Flüss. gab beim Abdampfen 13,5 schwefels. Ammoniak (3,48 Ammoniak, 8,18 Schwefels., 1,84 Wasser). Hiernach enthält das *Turp. ammoniacale*:

SO_3	8,28	8,29	8,18	8,25	SO_3	= 40,16*	8,25
Hg	83,69	83,25	83,35	83,43	$4Hg$	= 405,60	83,43
NH_3			3,48	3,48	NH_2	= 16,14	3,27
O u. Verlust				4,84	$3O$	= 24,00	5,05
				100,00		485,90	100,00

Die berechnete Formel verlangt 81,3 *Turp. ammon.* auf 100 schwefels. Quecksilberoxyd; sie gründet sich darauf, dass 4 Hg, um ganz als Oxyd vorhanden zu sein, 6,582 O verlangen würden, wovon das Gefundene nur $\frac{3}{4}$ ausmacht; daher ist das 4te Quecksilberäquivalent als Amidür vorhanden und die Formel der Verbindung: $HgO, SO_3 + 2\,HgO + HgNH_2$ ganz

---

* Der Verf. bedient sich nicht der Atomgewichte, sondern der Aequivalentzahlen, das H des BERZELIUS = H = 1. *D. Red.*

analog der Formel jenes gelben Körpers, der durch Einwirkung des Wassers auf weissen Präcipitat entsteht.

2. Schwefels. Quecksilberoxydul und Ammoniak. Schwefels. Quecksilberoxydul wird weder durch kaltes, noch durch kochendes W. verändert. Behandelt man schwefels. Quecksilberoxydul mit Aetzammoniak, so erhält man ein graues Pulver, welches in der Hitze in Wasser, Ammoniak, schweflige Säure, Sauerstoff und Quecksilber zerfällt. Aus 100 schwefels. Quecksilberoxydul wurden in 3 Versuchen 83,08, 88,89, 90,22 p. c. des grauen Körpers erhalten, während 11,75, 9,96, 8,35 Schwefels. in der Flüssigkeit waren. Reines wasserfreies schwefels. Quecksilberoxydul enthält aber 80,8 Quecksilber, 3,18 Sauerstoff, 16,02 Schwefelsäure. Es scheint sich bei der Zersetzung etwas Oxydsalz zu bilden, wodurch die Resultate veränderlich werden. Der erste Versuch deutet auf eine dem *Turp. ammoniacale* ähnliche Zusammensetzung des grauen Körpers $= Hg_2O, SO_3 + 2Hg_2O + Hg_2NH_2$, die andere aber auf $Hg_2O, SO_3 + Hg_2NH_2$, analog der früher beschriebenen Verbindung $Hg_2Cl + Hg_2NH_2$.

3. Salpeters. Quecksilberoxyd und Ammoniak. Man kennt bekanntlich nur ein krystallisirtes salpeters. Quecksilberoxyd. Die kleinen deliquescirenden Prismen schmecken nicht sauer, aber metallisch; Wasser giebt damit ein blassgelbes Pulver und eine saure Flüssigkeit, aus der jedoch beim Abdampfen wieder die ursprünglichen Krystalle anschiessen. Die Analyse bestätigte ganz Mitscherlichs Resultate, nach welchen das Salz $= 2HgO + NO_5 + 2$ aq. ist. — In dem durch Wasser aus diesem Salze gefällten basischen Salze fanden Braamcamp 88 Quecksilberoxyd und 12 Salpeters., Grouvelle 88,97 Quecksilberoxyd und 11,03 Salpeters., was beides mit der Formel $4HgO + NO_5$ übereinstimmt. Indessen ist dieses basische Salz sehr inconstant und giebt beim Erhitzen stets flüssige Salpetersäure, muss also Wasser enthalten. Dies veranlasste zu einer wiederholten Untersuchung desselben. Man behandelte kryst. salpeters. Quecksilberoxyd mit heissem Wasser, so lange dieses noch freie Säure aufnahm. Der Rückstand war ein schweres gelbes Pulver, welches von kaltem W. nicht verändert, von kochendem in ein rothbraunes Pulver verändert wurde, indem sich ein neutrales salpeters. Salz auflöste. In der Hitze gab es rothe Dämpfe, Salpetersäure und Quecksilberoxyd. Das gelbe Pulver enthält 76,4 — 78,3 p. c. Quecksilber, das rothbraune 85,33 — 86,17. Auch durch das anhaltendste Kochen mit W. lässt sich letzteres nicht ganz in Quecksilberoxyd überführen. Das gelbe Salz ist $= NO_5, HO + 3HgO$, was 77,74 p. c. Quecksilber entspricht. Das rothbraune kann $NO_5, HO + 7HgO$ oder $NO_5 + 6HgO$ sein; beide Formeln verlangen 92,4 p. c. Quecksilberoxyd; doch ist hier das Wasser wahrscheinlich nur hygroskopisches. Braamcamp

und GROUVELLE haben wahrscheinlich ein Gemenge des gelben und des rothbraunen Körpers untersucht; doch lässt sich das Salz derselben auch als ein besonderes ansehen, welches den Typus für eine Reihe salpetersaurer Quecksilberoxydsalze abgiebt; es ist nämlich

das unkrystallisirbare saure Salz $HgO, NO_5, HO + 2\,HO$
das krystallisirte Salz $HgO, NO_5, HgO + 2\,HO$
das gelbe basische Salz $HgO, NO_5, HO + 2\,HgO$
das Salz von GROUVELLE $HgO, NO_5, HgO + 2\,HgO$
das braune basische Salz $HgO, NO_5, HgO + 4\,HgO$

so dass in Allen auf 1 Aequiv. Salpetersäure 4 Aequiv. Wasser und Quecksilberoxyd — in gegenseitiger unbeschränkter Vertretung — kommen. Durch Behandlung des salpeters Quecksilberoxyds mit Ammoniak erhält man ein weisses Pulver, dessen Zusammensetzung jedoch nach der Concentration der Salzlösung, des Ammoniaks, dem Ueberschusse des einen oder des andern oder der Säure und der Temperatur verschieden ist. Man kann so drei unlösliche und zwei krystallisirbare Verbindungen darstellen. Behandelt man eine verdünnte, schwach saure salpeters. Quecksilberoxydlösung mit schwachem Ammoniak (nicht im Ueberschuss) in der Kälte, so erhält man einen milchweissen, nicht körnigen, sich schwer absetzenden Niederschlag, welcher sich bei 100° sehr gut trocknen lässt, in der Hitze gelb wird, Stickstoff, Ammoniak, rothe Dämpfe und zuletzt Sauerstoff und Quecksilber giebt, durch Kochen mit Wasser schwerer und körnig wird, wobei das W. etwas salpeters. Ammoniak aufnimmt. Die Analyse gab dieselben Resultate, wie sie MITSCHERLICH jun. erhielt, nämlich:

Hg	76,5	76,84	75,9	3 =	304,20	76,17
O	—	—	—	3 =	24,00	6,01
NO_5	12,7	—	—	1 =	54,14	13,54
NH_3	4,0	—	—	1 =	17,14	4,28
					399,48	100,00

Das Salz ist also ein basisches Salz, von obiger Form, worin statt eines Aequiv. Wasser ein Aequiv. Ammoniak eingeht, nämlich $HgO, NO_5, NH_3 + 2\,HgO$. Dasselbe bildet sich direct, wenn man das gelbe basische Salz mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak übergiesst; dabei wird Salpetersäure frei.

Wenn man das vorige Salz mit kochendem Wasser behandelt oder bei seiner Bereitung Siedhitze anwendet, so erhält man ein schmutzigweisses körniges Pulver (die von SOUBEIRAN dargestellte Verbindung, welche derselbe für $NO_5, NH_3, 4\,HgO$ hält). Dasselbe enthält 81,24 — 81,28 p. c. Quecksilber. Die Formel $HgO, NO_5, HgNH_2 + 2\,HgO$ — worin statt des Ammoniaks (Wasserstoffamidürs) der vorigen Verbindung Quecksilber-

amidür eintritt, verlangt 81,13 Hg. Sie stimmt auch recht gut mit Soubeirans Resultaten.

Versetzt man eine concentrirte salpeters. Quecksilberlösung mit conc. Aetzammoniak im Ueberschuss, so erhält man oft einen der vorigen Körper, zuweilen aber einen gelblichweissen Niederschlag, welcher 84 — 85 p. c. Quecksilber und Ammoniak und Salpeters. zu gleichen Aequivalenten enthält. Er entspricht offenbar dem braunen basischen Salze und ist $= HgO, NO_5, HgNH_2 + 4\,HgO$.

Mitscherlich beobachtete, dass man durch Kochen des zuerst beschriebenen basischen salpeters. Quecksilberoxydammoniaks mit Aetzammoniak in Ueberschuss und Zusatz von salpeters. Ammoniak eine Lösung erhält, aus welcher beim Erkalten blassgelbe Blättchen anschiessen. M. fand dieselben $= NH_3, NO_5 + 2\,HgO$. Der Verf. fand die Beobachtung bestätigt und wiederholte die Analyse nicht. Er interpretirt sie aber nach seiner Weise dadurch, dass $2\,(NH_3, NO_5 + 2\,HgO) = (HgNO_6 + 2\,HgO + HgNH_2) + NH_4\,O + NO_5) = (HgO, NO_5, HgNH_2 + 2\,HgO) + NH_4\,O, NO_5$, d. h. eine Verbindung des Soubeiran'schen Salzes mit salpeters. Ammoniak.

Kocht man die Soubeiran'sche Verbindung mit einer starken Lösung von salpeters. Ammoniak, so wird sie reichlich gelöst und die kochend filtrirte Lösung setzt beim Erkalten kleine, glänzende, an der Luft verwitternde Nadeln ab, welche, einmal getrocknet, nicht ohne wieder in salpeters. Ammoniak und Soubeiran'sches Salz zu zerfallen, mit W. zusammengebracht werden können. Das Salz enthält 57,99 — 59,6 Quecksilber und 35,85 p. c. salpeters. Ammoniak. Die Formel $3\,(NH_4\,O, NO_5) + 4\,HgO$ verlangt 59,78 Quecksilber und 35,5 salpeters. Ammoniak. Sie wird erklärt durch $(HgO, NO_5, HgNH_2 + 2\,HgO) + 2\,(HO, NO_5, NH_3 + 2\,HO)$, was eine Doppelverbindung zweier, dem oben aufgestellten Typus angehöriger Körper sein würde, in deren einem Quecksilber, in dem andern Wasserstoff auftritt.

4. Salpeters. Quecksilberoxydul und Ammoniak. Wie G. Mitscherlich, so hat auch der Verf. zwei krystallisirte salpeters. Quecksilberoxydulsalze erhalten. Das aus sauren Flüssigkeiten in Rhomben krystallisirende Salz enthält 74,54 $Hg_2\,O$, 19,09 NO_5, 6,37 aq. und ist $= Hg_2\,O, NO_5 + 2$ aq. Die durch Behandlung dieses Salzes mit Quecksilberoxydul oder metall. Quecksilber erhaltenen mattweissen rhombischen Prismen 82,4 $Hg_2\,O$, 14,08 NO_5, 3,52 aq und sind $= 3\,Hg_2\,O + 2\,NO_5 + 3$ aq. Der Verf. betrachtet es aus nachher zu entwickelnden Gründen als $(Hg_2\,O, NO_5 + 2\,HO) + (HO, NO_5 + 2\,Hg_2\,O)$. — Durch Wasser werden beide krystallisirte Salze zersetzt und ein weisses,

beim Auswaschen gelb, beim Kochen mit W. grau werdendes Pulver erhalten. Das weisse hat natürlich nur eine transitorische Existenz und kann keine sichern Resultate geben. Das hellcitrongelbe Salz, welches man durch Waschen des weissen mit Wasser erhält, giebt beim Erhitzen rothe Dämpfe, flüssige Salpeters. und Quecksilberoxyd. Nach GROUVELLE soll dasselbe $= 2\ Hg_2\ O + NO_5$ sein. Der Verf. fand darin 82,74 — 82,93 — 83,7 Quecksilber, und berechnet darnach $HO,\ NO_5 + 2\ Hg_2\ O$, welche Formel 83,67 Hg verlangt. Ganz dieselbe Zusammensetzung hat der gelbe krystallinische Absatz, welcher sich oft bei längerer Aufbewahrung in salpeters. Quecksilberoxydullösung bildet. Der Verf. betrachtet nun das zweite krystallisirte Salz (s. oben) als Verbindung des ersten mit dem eben beschriebenen basischen Salze. Durch Kochen mit Wasser setzt dieses gelbe basische Salz ein graues, metall. Quecksilber enthaltendes Pulver ab, während salpeters. Quecksilberoxyd in Auflösung geht. Kali verwandelt es in ein Gemenge von Quecksilberoxydul und unverändertem Salze. Es ist also sehr unwahrscheinlich, dass ein von SOUBEIRAN im *Merc. solub. HAHNEM.* angenommenes graues basisches Salz wirklich existire.

Die Produkte der Einwirkung des Ammoniaks auf salpeters. Quecksilberoxydul sind ihrer Veränderlichkeit halber schwer zu studiren. Daher denn auch SOUBEIRAN früher das Ammoniak im *Merc. solub. HAHNEM.* ganz übersah. — Versetzt man salpeters. Quecksilberoxydul mit Ammoniak, so erhält man einen sammtschwarzen, allmälig durch Grau ins Weissliche übergehenden, erst schweren, später immer leichtern Niederschlag. Zersetzt man diese Niederschläge durch Schwefelwasserstoff, so erhält die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüss. stets neutrales salpeters. Ammoniak. Die verschiedenen Nüancen lassen sich ungefähr trennen, wenn man die salpeters. Quecksilberoxydullösung nach und nach mit kleinen Mengen Ammoniak versetzt und jedesmal den Niederschlag abfiltrirt. Es enthält der braunschwarze Niederschlag 82,27 — 82,39 p. c. Quecksilber, der grauschwarze 84,49, der dunkelgraue 86,7, der graue 88,97. MITSCHERLICH fand 85,57. Die MITSCHERLICH'sche Formel $NO_5,\ NH_3 + 3\ Hg_2\ O$ fordert 86,46. Da nun der eigentliche *Merc. solub. HAHNEM.* nur der allererste sammtschwarze N. mit dem geringsten Quecksilbergehalte ist, so ist jedenfalls in allen Analysen ein Ueberschuss von Quecksilber anzunehmen. Daher dürfte die Formel $NH_3,\ NO_5 + 2\ Hg_2\ O$, welche 82,29 Quecksilber verlangt und den *Merc. solub. HAHNEM.* als das gelbe basische Salz, worin das Wasser durch Ammoniak ersetzt ist, darstellt, vorzuziehen sein. *(Ann. de Ch. et de Ph. 1839. Nov. p. 225—262.)*

Ueber Darstellung des Arsens im Kleinen und Arsenjodür, von A. Bette.

Die Methode, arsenige Säure durch Kohle oder schwarzen Fluss zu reduciren, ist im Kleinen mit zu grossem Verluste verbunden und liefert ein leicht zerfallendes (kaliumhaltiges?) Arsen. Besser bedient man sich des gewöhnlichen Fliegensteins. Um 3 Unzen Arsenik zu erhalten, braucht man nur ein gewöhnliches Medicinglas, welches 3 Unzen Wasser fassen kann, mit dem im Handel vorkommenden Scherbenkobalt bis zur Hälfte zu füllen, die Oeffnung mit einem Kreidestöpsel zu verschliessen und im Sandbade zu sublimiren. Bei ganz mässiger Hitze erhält man binnen einer Stunde einige Unzen Arsenik im Halse des Glases in glänzenden Krystallen sublimirt, ohne dass man besorgt zu sein braucht, von schädlichen Dämpfen belästigt zu werden. Will man sehr schöne Krystalle erhalten, so nimmt man einen hessischen Schmelztiegel, stellt das Glas mit dem Fliegenstein hinein und umgiebt es bis zur Hälfte mit Sand; der Tiegel wird hierauf mit Kohlen umgeben und sobald die Sublimation im Gange ist, ein anderer Tiegel umgekehrt darauf gestellt, dann eine kurze Zeit mit Erhitzen fortgefahren und nun die Kohlen entfernt. Während des langsamen Erkaltens bilden sich die schönsten Krystalle. Das so erhaltene Arsenik hat selbst noch nach einem halben Jahr seine Festigkeit behalten.

Aus diesem Arsen suchte sich der Verf. die Jodverbindung darzustellen, indem er, nach einer Abänderung des Thomson'schen Verfahrens (Centralbl. 1838. p. 889) 3 Theile Jod und 1 Theil Arsenik zusammenschmolz, dann in Wasser auflöste, filtrirte und im Dampfapparate zur Trockne brachte. Es wurde allerdings aus der schön gelbrothen Auflösung ein ziegelrothes Pulver erhalten, allein die Entwickelung von weissen und violetten Dämpfen beim Abrauchen liess auf eine bedeutende Beimischung von arseniger Säure schliessen. Auch veränderte sich das Präparat nach kurzem Aufbewahren in ein unansehnliches braunrothes Pulver, welches beständig Jod entwickelte.

Beim Schmelzen verbindet sich das Jod zwar leicht mit dem Arsenik, aber die geschmolzene Masse ist kein reines Jodarsenik, sondern dieses ist entweder mit Arsenik oder Jod gemengt, je nach dem man mehr oder weniger von dem einen oder andern genommen hat. Die geschmolzene Masse ist nicht ziegelroth, sondern mehr rothbraun und hat einen violetten Bruch. Wird sie in Alkohol aufgelöst, so entsteht mit Hinterlassung von arseniger Säure eine schön gelbrothe Auflösung, die nach dem Erkalten schön ziegelrothe glänzende Blättchen absetzt, die auf oft gewechseltem Papier so lange an einem mässig warmen Orte gelassen werden müssen, bis alle Mutterlauge vollständig eingesogen und aller Geruch nach Jod verschwunden ist. Die

davon abgegossene Flüssigkeit ist schwarzbraun geworden, entwickelt selbst bei ganz gelindem Verdampfen weisse Dämpfe von Jodwasserstoffsäure und setzt selbst nach mehrern Wochen weder arsenige Säure noch weitere rothe Krystalle ab. Die Ausbeute, welche man auf diese Weise erhält, ist äusserst gering im Verhältniss zu dem angewandten Jod und Arsenik, die Krystalle sind aber die Verbindung im reinsten Zustande. Es wurde nun versucht, ob man nicht durch Sublimation einer Mischung von 3 Th. Jod und 1 Th. Arsenik zum Ziel gelangen könne. Das Jodarsenik sublimirt sehr leicht, aber nur in sehr geringer Menge, weil das Sublimat wegen seiner lockeren Beschaffenheit immer wieder zurück fällt. Um es auf diese Weise zu erhalten, muss man das Sublimirgefäss öfter erkalten lassen und das Sublimat herausklopfen. Wenn man auf diese Weise nach dem jedesmaligen Erkalten auch nur wenig erhält, so beträgt im Ganzen die Ausbeute doch mehr, als wenn man die geschmolzene Masse in Alkohol auflöst und krystallisiren lässt. Das sublimirte Jodarsenik bildet hell ziegelrothe glänzende Blättchen, deren Farbe etwas heller ist, als die des durch Krystallisation aus dem Alkohol erhaltenen. Das krystallisirte bildet mit Wasser eine vollständige helle Auflösung, das sublimirte eine opalisirende, die jedoch beim Erwärmen ebenfalls klar wird. Erst nach längerer Zeit und beim öfteren Oeffnen des Gefässes entwickelt sich etwas Jod, ohne dass sie missfarbig werden, wie das durch Abdampfen der wässrigen Auflösung erhaltene. Mit Alkohol bilden beide ebenfalls eine klare Auflösung, welche neutral reagirt, während hingegen die wässrige Auflösung eine saure Reaction zeigt.

Thomsons Angabe, dass dieses Jodarsen der Arsensäure entspreche, ist unwahrscheinlich. Der Verf. fand, dass abgesehen von der veränderlichen Menge arseniger Säure, welche das sublimirte Jodarsen stets und auch das krystallisirte nur im ganz frischen Zustande nicht enthält, sowohl das sublimirte, als das krystallisirte Jodarsen besteht aus:

J	82,34	6	83,43
As	17,40	2	16,57
	99,74		100,00

Es ist also das der arsenigen Säure entsprechende Arsenjodür. *(Annal. der Pharm. XXXIII. p. 349—356.)*

Ueber Aloësäure (Polychromsäure), von Boutin.

Durch Braconnot, Elsner und Liebig ist die durch Einwirkung der Salpeters. auf Aloëharz (neben Oxals. und Kohlenstickstoffs.) entstehende Aloësäure bekannt. Boutin erhielt dieselbe durch ein ähnliches Verfahren,

welches Braconnot befolgte; er betrachtet immer die gelbe Farbe der Aloësäure als ein Zeichen ihrer Unreinheit und empfiehlt, um sie von den fremden Substanzen zu befreien, sie so lange mit heissem Wasser zu waschen, bis sie eine schöne purpurrothe Farbe angenommen habe. Man braucht sie darauf nur mit Kali oder Natron zu verbinden, die Salze mehrmals krystallisiren zu lassen, sie durch Chlorwasserstoffsäure zu zerlegen und die Säure mit siedendem Wasser zu waschen. Boutin nennt die Säure Polychromsäure; sie bietet durchaus keine Krystallisation dar, ist ein dunkelbraunrothes Pulver, geruchlos, von ausserordentlich bitterem zusammenziehenden Geschmack, in der Kälte ungefähr in dem 900fachen seines Gewichts an Wasser und im 70 bis 89fachen an Alkohol auflöslich. Eine Temperatur von 3 — 400° zersetzt die Säure plötzlich, sie schmilzt und detonirt schwach. Auf eine glühende Kohle geworfen, erzeugt sie purpurrothe Dämpfe und Gasarten von einem Cyangeruch. Alle ihre Salze sind gefärbt und meist unlöslich. Einige, und vorzüglich das Silbersalz, detoniren bei ihrer Erhitzung. Die unlöslichen oder wenig löslichen können leicht durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalz dargestellt werden.

Liebig hat angegeben, dass das aloësaure Kali durch Alkohol zerlegt werde, indem Salpeter und eine bittere gelbe Substanz daraus sich abscheide. Dieser Umstand rührt nach Boutin davon her, dass Liebig ein unreines Salz angewendet habe. Er hat den Versuch mit dem nach seiner Methode bereiteten wiederholt, ohne dass es eine Veränderung erlitten hätte.

Die Analyse einer schönen Probe dieser Säure lieferte dem Berichterstatter Pelouze folgende Zahlen:

Kohlenstoff	40,0
Wasserstoff	1,1
Stickstoff	12,2
Sauerstoff	46,7

Dieses führt zu der Formel $C_{15}\ N_2\ H_2\ O_{13}$.

Die Eigenschaften der Hämatinsalpetersäure weichen so wenig von denen der Aloësäure ab, dass es nichts Ueberraschendes haben würde, wenn beide Körper identisch wären, und die Unähnlichkeit, welche man bei beiden Körpern bemerkt, ist so unbedeutend, dass sie wohl auf einer Unreinheit der Hämatinsalpetersäure beruhen könnte. Dasselbe lässt sich sagen von der selben bittern Substanz, welche Braconnot durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Harze des Gummigutti's und der Myrrhe erhalten hat. Es scheint sehr möglich, dass die Aloësäure aus dem Indigo entstehe durch Behandlung mit Salpetersäure, und zwar nach der Bildung der Indigosäure und vor der Bildung der Kohlenstickstoffsäure; denn eines Theils verwandelt sich die Aloësäure in Kohlenstickstoffsäure und giebt dabei zugleich eine

eigenthümliche Substanz, das Cyanyl, welches sich gleichfalls nach Boutin unter den Zersetzungsprodukten des Indigos durch Salpetersäure befindet. Wenn man andererseits von der Zusammensetzung der Indigosäure ausgeht, welche Dumas angegeben hat und der erwähnten Analyse der Aloësäure, so kann sich diese aus jener auf eine sehr einfache Weise bilden. Die Salpetersäure würde der Indigosäure 3 Aequivalente Wasserstoff entziehen und sie durch 1 Aequiv. salpetriger Säure NO_3 in der Aloësäure ersetzen.

Das oben erwähnte Cyanyl ist eine farblose Flüssigkeit von einem ungemein starken und durchdringenden Geruch, welcher ausserordentlich dem der Blausäure oder des Cyans ähnelt. Sie ist unlöslich in Wasser, schwerer als dieses und in geringen Quantitäten giftig; sie ist flüchtig, lässt sich unzersetzt destilliren bei einer, wie es scheint, sehr hohen Temp.

Ueber die (schon von Elsner und Runge richtig erkannten) färbenden Eigenschaften der Aloësäure auf Seide hat B. folgende Versuche gemacht: Beitzt man die Seide mit einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd bei einer Temp. von 70 — 80°, wäscht sie sodann in ammoniakalischem W. und bringt sie in ein Bad von Aloësäure bei derselben Temp. und avirirt sie zuletzt mit Essig, so erhält man mehr oder weniger tiefe Holzfarben. Corinthenfarben bilden sich, wenn man die Seide in verdünnte Weinsteinsäure oder Citronensäure von 40° taucht, sie sodann in ein mehr oder weniger tiefes Bad von Aloësäure von 50 — 60° bringt. Rosafarbe erhält man auf dieselbe Weise, nur muss die Aloësäureauflösung sehr verdünnt sein und ein wenig Alaun enthalten. Die violetten Farben verdienen eine besondere Aufmerksamkeit, denn man weiss, wie selten organische Substanzen sind, die sie hervorbringen können. Boutin erhält sie, wenn er dem Aloësäurebade Ammoniak und Essigsäure hinzufügt. Die Farbe wird ein schönes Violet, wenn die Seide bei 50 — 60° gefärbt wird. Für die Seide muss das Bad ein wenig Säureüberschuss enthalten, bei der Wolle ist das Umgekehrte der Fall, bei dieser muss das Ammoniak vorherrschen. Die blaue Farbe erzeugt sich, wenn dem Aloësäurebade Zinnchlorür und Weinstein zugesetzt werden. Anfangs ist das Bad violet; man setzt dann eine Auflösung des Zinnchlorürs und der Weinsteinsäure hinzu, eine kleine Quantität von Ammoniak genügt, es in Blau zu verwandeln. Taucht man Seide hinein, so färbt sich diese mit einem sehr beständigen Blau. Phantasiefarben, Avanturinfarben und einige andere werden durch mehr oder weniger ähnliche Proceduren erzeugt. Grün erhält man, wenn man die mit Kohlenstickstoffsäure gelbgefärbte Seide durch das blaue Bad gehen lässt. (*Comptes rendus* 1840. *No.* 11.)

Ueber freie unterschweflige Säure, von Langlois.

Bis jetzt ist bekanntlich die unterschweflige Säure nicht isolirt worden. Dem Verf. ist dies durch Zersetzung des unterschwefligsauren Kalis mittels Weinsäure oder Ueberchlorsäure gelungen.

Das unterschwefligs. Kali wurde bereitet, indem man Schwefel auf eine Auflösung von zweifach-schwefligsaurem Kali einwirken liess. Seine physikalischen Eigenschaften sind nicht die, welche ihm Herschel und die übrigen Schriftsteller zuschreiben. Die Krystallform ist prismatisch, es ist nicht zerfliesslich und röthet das Lackmuspapier. Wird es in Wasser gelöst und der Einwirkung starker Säuren ausgesetzt, so erleidet es keine Veränderung; schüttet man in diese Auflösung einen Ueberschuss von Schwefelsäure und überlässt sie jetzt mehrere Tage sich selbst, so verliert sie nicht im geringsten ihre Durchsichtigkeit. Bemerkenswerth ist, dass die Mutterlauge, aus der die Krystalle angeschossen sind, durch die Säuren und auch durch die Dämpfe der schwefligen Säure einen Niederschlag von Schwefel giebt. Es scheint also, dass die Kraft, welche die Krystalle hervorbringt, die Constitution des Salzes verändert, da die Krystalle andere Eigenschaften haben, als die Flüssigkeit, aus der sie entstanden sind. Diese Beobachtungen bewogen den Verf., einige Versuche anzustellen, die Säure aus dem krystallisirten Kalisalze zu isoliren. Anfangs wendete man Weinsteinsäure an und erhielt gleich einen Niederschlag von Weinstein, ohne dass ein Zeichen der Zersetzung der Säure wahrgenommen worden wäre. Indessen zog man es vor, sich der Ueberchlorsäure zu bedienen, welche mit dem Kali ein noch unlöslicheres Salz bildet, als die Weinsteinsäure. Das unterschwefligsaure Kali wurde in kaltem Wasser gelöst und darauf die Auflösung der Ueberchlorsäure in kleinen Portionen zugesetzt. Das überchlorsaure Kali fällt sogleich zu Boden, während die Flüss. klar bleibt. Mit wenig Aufmerksamkeit trifft man sehr leicht den Punkt, wo weder freie Ueberchlorsäure, noch unterschwefligsaures Kali sich darin befindet, sondern nur reine unterschweflige Säure. Die Flüss. wird von dem überchlors. Kali abfiltrirt.

Die Concentration der Säure kann nur bei einer sehr gelinden Hitze geschehen; wird eine zu hohe Temperatur angewendet, so zerlegt sie sich augenblicklich. Um diesem zuvorzukommen, ist es am besten, sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu concentriren.

Die so erhaltene Säure ist eine farblose Flüssigkeit, von fast syrupartiger Consistenz. Es tritt ein Augenblick ein, wo ihre Dichtigkeit nicht mehr zunehmen kann, ohne dass sie theilweise zersetzt wird; ihr Geschmack ist ausserordentlich sauer und bitter, scheint aber nicht sehr ätzend zu sein. Der Luft ausgesetzt, zieht sie Feuchtigkeit an; in eine kleine Glasröhre gebracht und erhitzt, zerlegt sie sich bei 80°, es bildet sich schweflige Säure,

und Schwefel wird abgesetzt. Sie trübt weder Strontianerde- noch Kalkerde-Salze; der Niederschlag, welcher sich in einer Barytauflösung bildet, verschwindet, wenn man destillirtes Wasser hinzufügt oder einige Tropfen Salpetersäure. In den Auflösungen der Salze des Eisens, des Zinks und des Kupfers wird keine Reaction hervorgebracht, die Bleisalze erzeugen einen weissen Niederschlag, welcher in der Wärme schwarz wird. In der Auflösung des salpeters. Silberoxyds wird zuerst ein gelblichweisser Niederschlag erzeugt, welcher augenblicklich schwarz wird, indem sich Schwefelsilber bildet. Die Salze des Quecksilbers und des Platins werden gleichfalls schwarz gefällt. Man sieht, die Säure wirkt auf die verschiedenen Salze auf dieselbe Weise ein, wie ihr Kalisalz.

Die Salpetersäure reagirt augenblicklich auf die concentrirte freie Säure, es bildet sich Stickstoffoxyd, Schwefel setzt sich ab und die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure. Die Zersetzung beider Säuren findet augenblicklich statt, und zwar ausserordentlich tumultuarisch. Schwefel wird frei und Chlor, und Schwefelsäure erzeugt sich. Die Erscheinung ist ähnlich, als wenn man einige Tropfen Chlorsäure in Alkohol oder Aether fallen lässt, nur dass in dem letzteren Fall sich der im Ueberschuss vorhandene entzündliche Körper entzündet. Die Chlorsäure, deren Einwirkung auf die unterschweflige Säure so lebhaft ist, wirkt nicht im geringsten auf das unterschwefligsaure Kali ein. Ueberchlorsäure wirkt auch nicht auf die freie Säure.

Der Verf. hat keine Versuche angestellt, um die Zusammensetzung der Säure direct zu bestimmen. Seine Untersuchungen in dieser Hinsicht haben sich nur auf das unterschwefligsaure Kali beschränkt. Er ist fast gewiss, dass Schwefel und Sauerstoff sich in den Proportionen darin finden, wie sie von Gay-Lussac angegeben worden sind. Das unterschwefligsaure Kali lässt beim Erhitzen auf einem Platinblech oder in einer Glasröhre Schwefel entweichen, der Rückstand besteht völlig aus neutralem schwefelsauren Kali, ohne im geringsten Schwefel oder Kali im Ueberschuss zu enthalten. Diese Thatsache kann nicht anders erklärt werden, als wenn man das Salz betrachtet als bestehend aus 1 At. Kali und 3 At. unterschwefliger Säure. Die Hitze zerstört 2 At. Säure, deren Sauerstoff auf das nichtzersetzte Atom der Säure übergehen würde, um mit dem Kali schwefels. Kali zu bilden. *(Comptes rendus* 1840. *No.* 11.*)*

Kleinere Mittheilungen.

Alkoholische Jodtinctur zersetzt sich nach Young auch in der Kälte unter Bildung von Hydriodsäure, ist daher weniger zuverlässig als wässrige Jodlösung. *(Dubl. med. press. No. LXIV.)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

30. Mai 1840. № 22.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Basische Salze und Ammoniakverbindungen des Kupfers und Zinks, von Kane. — Lorbeeröl und *Laurel oil*, von Brandes. — Erfahrungen über Blutegelzucht, von Hedrich. — Extractionsverfahren von Wittrin, beschrieben von Bolle.

Kl. Mitth. Jodantimon. — Darstellung des Gerbstoffs. — Krystallisiren der Schwefelsäure. — Extractbereitung.

Ueber einige basische Salze und Ammoniakverbindungen des Kupfers und Zinks, von Kane.

(Fortsetzung von No. 21.)

1. Schwefels. Kupferoxydammoniak und seine Zersetzung durch Wärme und Wasser. Diese in rhombischen Prismen krystallisirende Verbindung ist, wie Berzelius fand $= SO_3 + CuO + 2NH_3 + HO$. Nach der Bildungsweise desselben kann man jedoch die Schwefels. nicht in Verbindung mit dem Kupferoxyd annehmen, sondern man muss die Formel $NH_4O, SO_3 + NH_3, CuO$ concipiren.* Bei vorsichtiger Erhitzung giebt diese Verbindung bis 300° nur Ammoniak und Wasser, und man hat dann ein apfelgrünes Pulver, welches sich bei weiterer Erhitzung ebenfalls zersetzt, Ammoniak (und schwefels. Ammoniak) entwickelt und schwefels. Kupferoxyd (bei schneller Erhitzung mit Oxyd und Oxydul gemengt) zurücklässt. Es liefern dabei nach drei Versuchen 100 Th. des blauen krystall. Salzes 78,32 — 78,4,7 — 77,77 p. c. des apfelgrünen Pulvers, bei vollständiger Zersetzung aber 65,1 schwefels. Kupferoxyd. Das apfelgrüne Pulver ist also $SO_3 + CuO + NH_3$. $NH_3 + CuO$ ist ganz äquivalent $NH_3 + HO$. — Die apfelgrüne Verbindung zieht an der Luft Wasser an und wird blau, dasselbe geschieht unter Erhitzung bei Befeuch-

*) Die analogen Verbindungen des Silbers mit Ammoniak und Schwefels., Selens., Chroms. krystallisiren ohne Wasser, sind also zu betrachten als SO_3 (C_2O_3, SeO_3), $NH_3 + Ag NH_2$.

tung mit Wasser. Es nimmt dabei 27,8 p. c. oder 3 Aequiv. Wasser auf und wird also $= NH_3, HO + SO_3 + CuO, 2\,HO$.* Lässt man viel Wasser auf die apfelgrüne Verbindung wirken, so zerfällt sie ganz in neutrales und saures schwefels. Ammoniak und ein bläulichgrünes basisches Salz ohne Ammoniakgehalt. Dieses letztere verliert in der Wärme (über 300° F.) 16,28 p. c. Wasser und wird braun; es enthält 16,36 p. c. Schwefelsäure; dies entspricht der Formel $SO_3 + 4\,CuO + 4\,HO$, welche 17,13 Schwefels. und 15,35 Wasser verlangt. Das braune Pulver $SO_3 + 4\,CuO$ zieht leicht wieder Wasser an und erlangt dadurch die frühern Eigenschaften wieder.

2. Neues basisch schwefels. Kupferoxyd. Bereitet man bas. schwefels. Kupferoxyd mit Ammoniak, so erhält man nur das gewöhnliche bläulichgrüne Salz; mittels Kali erhält man Anfangs dasselbe, später aber, wenn alles Kupfer gefällt, aber die Flüss. noch nicht alkalisch ist, ein grasgrünes, dem Nickeloxydhydrat ähnliches Salz. Dasselbe verliert bei 300° F. 10,76, bei 500° 10,52 p. c. Wasser und enthält 8,94 p. c. Schwefelsäure; es ist also $= SO_3 + 8\,CuO + 12\,HO$, wonach 8,83 Schwefels. und 23,17 Wasser erforderlich sind. Das durch Austrocknen dieses Salzes erhaltene braune Pulver erhitzt sich mit Wasser stark, nimmt wieder 23—24 p. c. Wasser auf und wird lebhaft grün. Die schwefels. Kupferoxydsalze wären also folgende:

Neutrales Salz, trocken	$CuO + SO_3$
Dasselbe, mit Halhydratwasser**	$CuO, HO + SO_3$
Thomsons basisches Salz, trocken	$CuO, CuO + SO_3$
Dasselbe als Hydrat	$CuO, CuO + SO_3 + 2\,HO$
Des Verf. erstes bas. Salz, trocken	$CuO, CuO + SO_3 + 2\,CuO$
Dasselbe als Hydrat	$CuO, CuO + SO_3 + 2\,CuO + 4\,HO$
Des Verf. zweites bas. Salz, trocken	$CuO, CuO + SO_3 + 2\,CuO + 4\,CuO$
Dasselbe als Hydrat	$CuO, CuO + SO_3 + 2\,CuO + 4\,CuO + 6\,HO + 6\,HO$

aus welcher Uebersicht ohne weitern Commentar die Art erhellt, wie sich der Verf. die gegenseitige Relation dieser Salze und die Verbindungsweise ihrer Elemente denkt.

3. Chlorkupferammoniak und dessen Zersetzungsprodukte. Wenn man Kupferchlorür mit Aetzammoniak fällt, so löst sich der Anfangs

---

* Die drei beschriebenen Ammoniakverbindungen lassen sich auch so zusammenstellen:

1. $(NH_3, HO)\,SO_3 + CuO\,(HO, HO)$
2. $(NH_3, HO)\,SO_3 + CuO, NH_3$
3. $(NH_3, CuO)\,SO_3$

** *eau saline.*

gebildete Niederschlag mit Purpurfarbe wieder auf; beim Abdampfen scheiden sich bläuliche Flocken ab und die blaugrün gewordene Flüss. giebt dann Krystalle der von Cap und Henry beschriebenen Verbindung.* Man erhält diese am besten, wenn man durch eine gesättigte Kupferchlorürlösung Ammoniakgas bis zu Wiederauflösung des Niederschlags leitet und die sehr heiss gewordene Flüssigkeit zum Erkalten hinstellt. Es bildet dunkelblaue Octaëder oder quadratische Prismen; man trocknet es bei gewöhnlicher Temp. zwischen Fliesspapier an einem Orte, welcher sauren Dämpfen nicht zugänglich ist; dennoch wird es meist oberflächlich grün durch Ammoniakverlust. Der Verf. fand darin 28,83 p. c. Ammoniak und 28,73 p. c. Kupfer, darnach construirt er die Formel $2\,NH_3 + Cu\,Cl + HO$ oder vielmehr $NH_3, HCl + NH_3, CuO$, welche 31,08 p. c. Ammoniak und 28,65 Kupfer verlangt. — In der Hitze schmelzen die Krystalle und entwickeln Wasser und Ammoniak (nie ersteres ohne das letzte), bei 300° F. bleibt ein apfelgrünes Pulver (76,5 p. c. der Krystalle betragend), welches kein Wasser mehr enthält, also $= Cu\,Cl, NH_3$ ist. In höherer Temperatur giebt dieses Pulver Salmiak, Stickstoff, Ammoniak und es bleibt basisches Chlorkupfer. — Graham fand schon, dass Kupferchlorür 3 Aequiv. Ammoniakgas absorbire, aber nur das eine Aequivalent kräftig zurückhalte. Hiernach kann man auch die abgehandelten Verbindungen folgendermassen reihen:

$$NH_3, Cu\,Cl + NH_3, HO$$
$$NH_3, Cu\,Cl + NH_3, NH_3$$
$$NH_3, Cu\,Cl.$$

4. Basisch Chlorkupfer. Die Verbindung $Cu\,Cl, NH_3$ wird durch Wasser zersetzt; es löst sich die Verbindung $NH_3\,Cu\,Cl + NH_3, NH_3$ auf nebst etwas Salmiak und ein ammoniakfreies bläulichgrünes Pulver bleibt zurück. Dieses enthält 19,94 p. c. Wasser, 12,51 p. c. Chlor und 56,55 Kupfer. Diese Verbindung enthält also 1 Aequiv. Kupferoxyd und 2 Aequiv. Wasser mehr, als die von Berzelius beschriebene $Cu\,Cl + 3\,CuO + 4\,HO$ (braunschweiger Grün). — Bei Bereitung des letztern erhielt der Verf. zuweilen bei Anwendung von weniger Alkali ein weniger schön gefärbtes Produkt. Dieser Körper wird in der Hitze braun und endlich schwarz; befeuchtet man den schwarzen Rückstand mit Wasser, so absorbirt er dasselbe unter Erwärmung und wird dabei noch prächtiger grün, als das braunschweiger Grün. Bei diesem Processe geben 100 Th. ursprüngliches grünes Salz 78,49 schwarzes Pulver und dieses nimmt bei Befeuchtung wieder 16,78 Wasser auf, um grün zu werden. Dieses zweite

* Chlorsilber in Ammoniak gelöst giebt rhombische Tafeln einer analogen Verbindung, die jedoch ihr Ammoniak sogleich abgiebt, wenn man sie aus der Flüssigkeit nimmt.

grüne Salz verliert bei 280° F. 11,08 p. c. Wasser und wird braun, bei 500° F. 16,83 p. c. Wasser und wird schwarz. Das glänzend grüne Salz enthält 20,61 p. c. Chlor, das schwarze Pulver 63,78 p. c. Kupfer. Das schwarze Pulver ist also $Cu\,Cl + 2\,CuO$ (was 64,84 Kupfer verlangt); es bildet mit 6,9 p. c. (1 At.) Wasser den braunen Körper $Cu\,Cl + 2\,CuO + HO$, mit 20,2 p. c. (3 At.) Wasser den glänzend grünen Körper $Cu\,Cl + 2\,CuO + 3\,HO$; endlich mit 27,4 p. c. (4 At.) Wasser den blassgrünen Körper $Cu\,Cl + 2\,CuO + 4\,HO$. Das trockne Oxychlorür $Cu\,Cl + 2\,CuO$ entspricht dem krystallisirten Chlorür $Cu\,Cl + 2\,HO$. Dieses trockne Oxychlorür absorbirt 1 At. Ammoniakgas (10,4 — 11,1 p. c.) und wird $= Cu\,Cl + 2\,CuO + NH_3$. — In diesen ganzen Verbindungen ist eine gegenseitige Vertretung von CuO, HO und NH_3 (H, NH_2) deutlich.

5. Kupferoxyd-Ammoniak. Wenn man schwefels., salpeters., salzs. Kupferoxyd mit Ammoniak fällt, so sind die Niederschläge stets bas. Salze ohne Ammoniakgehalt, wie nach der Zersetzbarkeit der unlöslichen ammoniakhaltigen Kupfersalze durch Wasser zu erwarten war. — Einmal hat jedoch der Verf. aus Kupferchlorür durch Ammoniak einen schön blauen Niederschlag erhalten, welcher Ammoniak enthielt, sich mit Wasser ohne Zersetzung auswaschen, bis 300° F. ohne Zersetzung erhitzen liess, höher hinauf aber mit Geräusch in Wasser, Ammoniak, Stickstoff und ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxydul zerfiel. Derselbe enthielt 15,7 p. c. Ammoniak, 57,2 Kupferoxyd, kein Chlor, er war also $= 3\,CuO + 2\,NH_3 + 6\,HO$ (was 57,37 Kupferoxyd und 16,55 p. c. Wasser verlangt). Der Verf. stellt über diesen, offenbar der Klasse des Knallquecksilbers und Knallsilbers angehörigen Körper keine weiteren Reflexionen an.

6. Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak lässt sich in kleinen, verworrenen, leichtlöslichen Octaëdern erhalten, wenn man salpeters. Kupferoxyd ganz so behandelt, wie oben das Chlorür. In der Hitze giebt es Spuren von Ammoniak, aber kein Wasser, schmilzt und explodirt endlich, wobei nur Kupferoxyd zurückbleibt. Dasselbe enthält 25,23 p. c. Ammoniak und 31,03 Kupferoxyd. Die Formel $CuO,\,NO_5,\,2\,NH_3$ verlangt 30,49 Oxyd, 26,78 Ammoniak. Da man jedoch die Salpetersäure offenbar mit Ammoniak verbunden annehmen muss, so ist zu schreiben $NH_4\,O,\,NO_5 + Cu\,NH_2$, woraus sich auch das Verhalten der Verbindung in der Hitze erklärt. — Auf ganz gleiche Weise ist das von G. Mitscherlich dargestellte salpeters. Silberoxyd-Ammoniak zusammengesetzt. Dieses Salz schmilzt in der Hitze, giebt Stickstoff, Ammoniak, metallisches Silber und salpeters. Ammoniak (wenn die Hitze nicht zu weit getrieben wurde).

7. Chlorzink-Ammoniak. Versetzt man Chlorzinklösung mit

Ammoniak, so löst sich der Anfangs entstehende weisse Niederschlag wieder auf und die farblose Lösung giebt beim Abdampfen Krystalle, die jedoch nach den Umständen eine verschiedene Zusammensetzung und verschiedene Eigenschaften zeigen. Behandelt man eine heisse concentrirte Chlorzinklösg. mit Ammoniakgas wie oben Chlorkupfer, so erhält man kleine perlmutterglänzende, sanft anzufühlende Täfelchen während des Erkaltens. Wird aber die völlig erkaltete Flüss. weiter abgedampft, so erhält man strahlig gruppirte vierseitige, glasglänzende, rauh anzufühlende Prismen. — Die tafelförmige Verbindung enthält 31,4 p. c. Chlor; die der entsprechenden Kupferverbindung nachgebildete Formel $ZnCl, 2NH_3, HO$ (oder $NH_3, HCl + NH_3, ZnO$) fordert 31,89 Chlor. In der Hitze verliert die Verbindung Wasser und Ammoniak und giebt 76,87 — 77,56 p. c. eines weissen Pulvers, welches demnach $= ZnCl, NH_3$ ist. Bei weiterer Erhitzung schmilzt dasselbe, verliert noch mehr Ammoniak und erstarrt dann beim Erkalten zu einem gummiartigen Oxychlorür. — Die prismatische Verbindung enthält 39,47 Chlor und 35,61 Zink, sie ist also $= 2ZnCl, 2NH_3 HO$ (oder $ZnCl + NH_3, HCl + NH_3, ZnO$), welche Formel 39,64 Chlor und 36,14 Zink verlangt. Sie ist offenbar dadurch entstanden, dass das vorige Salz beim Abdampfen die Hälfte seines Wassers und Ammoniaks verloren hat. Erhitzt man die prismatische Verbindung, so entwickelt sie Wasser und Ammoniak, schmilzt und giebt beim Erstarren eine blassgelbe, glasige Masse (84,81 — 86,47 p. c.), welche demnach als $ZnCl + ZnCl, NH_3$ anzusehen ist. Erhitzt man diese Masse weiter, so verliert sie nicht Ammoniak und giebt zuletzt eine geschmolzene gummiartige Substanz, wie der Körper $ZnCl, NH_3$, sondern verflüchtigt sich im Rothglühen unverändert. Erhitzt man sie aber mit trocknem Aetzkalk, so wird reichlich Ammoniak entwickelt. Bei Behandlung mit Wasser zerlegt sie sich in Salmiak und in weisses Oxychlorür, welches man auch durch Behandlung von $ZnCl, NH_3$ mit W. erhält.

8. Basisch Chlorzink. Das oben erwähnte Oxychlorür, welches bei Behandlung der Körper $ZnCl, NH_3$ und $2ZnCl + NH_3$ mit W. zurückbleibt, ist milchweiss, geschmacklos, in W. unlöslich, giebt in der Hitze erst Wasser, dann etwas Chlorzink und zersetzt sich völlig; durch Kochen mit W. verliert es etwas Chlorzink und wird noch basischer. Bei 180° F. getrocknet enthält es 15,02 p. c. Wasser und 10,01 Chlor, ist also $= ZnCl + 6ZnO + 6HO$ (was 9,74 Chlor und 14,86 Wasser fordert). Bei gewöhnl. Temp. getrocknet enthält es 23,5 p. c. Wasser und 8,29 Chlor, ist also dann $= ZnCl + 6ZnO + 10HO$ (was 8,86 Chlor und 22,54 Wasser fordert.) Die getrocknete Verbindung absorbirt an der Luft wieder 15 p. c. oder 4 Aequiv. Wasser, welche es bei 100° C.

nicht wieder abgiebt. — Ganz dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man Chlorzink mit Ammoniak so weit versetzt, dass nur ein Theil des Niederschlags wieder gelöst wird. — Ist dagegen das Ammoniak nicht hinreichend, alles Zink zu fällen, so erhält man das von SCHINDLER angegebene Oxychlorür $ZnCl + 3\,ZnO$, welches jedoch bei 100° F. 4 Aeq. Wasser zurückhält. — Fällt man Chlorzink mit Aetzkali, bis die Flüssigkeit alkalisch zu reagiren beginnt, so erhält man ein Oxychlorür, welches 22,7 p. c. W. und 5,9 Chlor enthält, also $= ZnCl + 9\,ZnO + 14\,HO$ ist, sein W. in der Hitze abgiebt und dann an der Luft wieder 4 Aequiv. W. absorbirt; die so entstehende Verbindung $ZnCl + 9\,ZnO + 4\,HO$ ist wahrscheinlich identisch mit dem von SCHINDLER durch Erhitzung von Chlorzink und Behandlung des Rückstands mit Wasser erhaltenen Oxychlorür $ZnCl + 9\,ZnO + 3\,HO$. — Man kennt also wenigstens 3 Zinkoxychlorüre: $ZnCl$, $3\,ZnO$; $ZnCl$, $6\,ZnO$ und $ZnCl$, $9\,ZnO$, welche sich alle mit verschiedenen Wassermengen verbinden können. Dieses Verhalten findet der Verf. dem der wässrigen Salzsäure sehr ähnlich. Die concentrirteste Salzs. von 1,2109 spec. Gew. enthält 42,43 p. c. Salzsäure nach DAVY, die von 1,192 38,38 p. c. nach DAVY, die von 1,203 nach THOMPSON 40,66 p. c. Diese Angaben entsprechen im Mittel der Formel HCl, $6\,HO$ für die concentrirteste Salzsäure, womit $CuCl$, $6\,HO$ und $ZnCl$, $6\,ZnO$ ganz parallel gehen. Diese concentrirteste Salzs. verliert beim Erhitzen erst Gas, während eine verdünnte erst Wasser abgiebt, bis beide auf einen Punkt kommen, wo die Säure unverändert destillirt; sie hat dann ein spec. Gew. = 1,094 und enthält 19,2 p. c. Salzs. nach DAVY oder 16 Aeq. Wasser, ist also $= HCl + 6\,HO + 10\,HO$ ganz entsprechend $ZnCl$, $6\,ZnO + 10\,HO$.

9. Schwefels. Zinkoxyd-Ammoniak wurde dargestellt, indem man eine heisse conc. Zinkvitriollösung mit Ammoniakgas behandelte, bis der Niederschlag wieder aufgelöst war und die Flüss. erkalten liess. Dabei setzen sich halbkrystallinische weisse Flocken ab, eben so beim Abdampfen. Filtrirt man aber, nachdem sich nichts mehr absetzt, und überlässt das Filtrat der freiwilligen Verdunstung, so schiessen kleine durchsichtige Krystalle an, welche beim Trocknen verwittern und matt werden. Beide Körper enthalten Schwefels., Zinkoxyd, Ammoniak und Wasser. — Die krystallisirte Verbindung entwickelt beim Erhitzen Wasser und Ammoniak und hinterlässt bei gehöriger Vorsicht 54,66 p. c. reines schwefels. Zinkoxyd. An der Luft hält sie ihr Ammoniak auch beim Verwittern fest. Sie ist offenbar $= ZnO, SO_3 + 2\,NH_3, 4\,HO$. Die verwitterten Krystalle geben in der Hitze 60 p. c. schwefels. Zinkoxyd, enthalten also 2 At. Wasser weniger. Beim Erhitzen geht schon vor dem Schmelzen 19,71 p. c. Wasser und Ammoniak fort; die geschmolzene Masse erstarrt gummiartig; sie ist $= ZnO$,

$SO_3 + NH_3, HO$; bei weiterer Erhitzung giebt sie wie gesagt auch die zweite Hälfte des Wassers und Ammoniak ab. — Die flockige basische Verbindung ist in Wasser unlöslich, schmilzt in der Hitze und zersetzt sich wie die vorige. Sie giebt 75,92 p. c. schwefels. Zinkoxyd, ist also $= ZnO, SO_3 + NH_3, HO$, d. h. gleich der oben erwähnten gummigen Masse. — Erhitzt man das krystallisirte Salz einige Zeit auf 80 — 100° F., so verliert es nur Wasser, verwandelt sich aber in ein weisses Pulver; dieses giebt bei 212° F. Ammoniak und Wasser, aber erst im Schmelzen geht alles Wasser fort; zuletzt entwickelt sich blos Ammoniak (bei unvorsichtiger Erhitzung auch schwefligs. Ammoniak). Jenes weisse Pulver enthält 66,07 schwefels. Zinkoxyd, ist also $= ZnO, SO_3 + 2\ NH_3, HO$; bei Erhitzung bis zum Schmelzen und zu Entweichung alles Wassers liefert es 79,13 p. c. einer geschmolzenen Masse, welche demnach $= NO_3, ZnO, NH_3$ ist, entsprechend der früher beschriebenen apfelgrünen Kupferverbindung. Die hieher gehörigen Verbindungen lassen sich also folgendergestalt zusammenstellen:

1. Krystallisirtes Salz $(NH_3, HO)\ SO_3 + ZnO\ (NH_3, HO) + 2\ HO$
2. Verwittertes Salz $(NH_3, HO)\ SO_3 + ZnO\ (NH_3, HO)$
3. Weisses Pulver $(NH_3, HO)\ SO_3 + ZnO, NH_3$
4. Flockiges Salz $(NH_3, ZnO)\ SO_3 + HO$
5. Geschmolzene Masse $(NH_3\ ZnO)\ SO_3$.

In dieser Uebersicht entsprechen 3 und 5 ganz den oben (in der Anm. S. 338) *sub* 2 und 3 aufgeführten Kupferverbindungen, 2 aber der dortigen Verbindung 1, nur dass im letzten Gliede dort HO, HO statt NH_3, HO steht. Die Verbindungen 4 und 5 entsprechen zugleich den beiden Formen des schwefelsauren Ammoniaks: $(NH_3, HO)\ SO_3 + HO$ und $(NH_3, HO)\ SO_3$. Also auch hier gegenseitige Vertretung von ZnO, HO und HNH_2.

10. Bas. schwefels. Zinkoxyd. Behandelt man die oben *sub* 4 und 5 aufgeführten Körper mit Wasser, so löst sich die Verbindung 1 auf und etwas schwefels. Ammoniak, während ein weisser, unlöslicher Körper zurückbleibt, welcher in der Hitze 24,28 p. c. Wasser abgiebt und 64,22 p. c. Zinkoxyd enthält; er ist also $= SO_3, 6\ ZnO + 10\ HO$, was 65,02 Zinkoxyd und 24,19 Wasser fordert; also ein neues basisches Salz. Graham, Schindler und Kühn haben die Verbindung $SO_3, HZnO$ beschrieben, welche sich meist mit 4 Aeq. Wasser verbindet, aber auch mit 2 und 10 Aeq. vorkommt. Schindler hat auch ein Salz $SO_3, 8\ ZnO + 2\ HO$ beschrieben und gezeigt, dass sich auch eine beim Trocknen zersetzbare Verbindung $SO_3, 2\ ZnO$ gewinnen lasse. Man erhält also für diese basischen Verbindungen folgende Reihe, welche der für die entsprechenden

Kupfersalze oben aufgestellten ganz analog, aber wegen Existenz der Verbindung SO_3, 6 ZnO noch vollständiger ist:

Neutrales trocknes Salz:	$ZnO + SO_3'$
Dasselbe mit Halbydratwasser:	$(ZnO, HO) + SO_3$
Lösliches Salz von SCHINDLER:	$(ZnO, ZnO) + SO_3$
Krystallisirtes neutrales Salz:	$(ZnO, HO) + SO_3 + 6\ HO$
Trocknes hyperbasisches Salz:	$(ZnO, ZnO) + SO_3 + 6\ ZnO$
Gewöhnliches basisches Salz:	$(ZnO, ZnO) + SO_3 + 2\ ZnO$
Dasselbe mit Wasser:	$(ZnO, ZnO) + SO_3 + 2\ ZnO\ 2\ HO$
Neues basisches Salz:	$(ZnO, ZnO) + SO_3 + 2\ ZnO\ 2\ ZnO$
Dasselbe mit Wasser:	$(ZnO, ZnO) + SO_3 + 2\ ZnO\ 2\ ZnO + 10\ HO.$

(Ann. de Ch. et de Phys. LXXII. 1839. Nov. p. 263 — 311.)

Ueber Lorbeeröl und *Laurel oil*, von R. BRANDES.

Rohes Lorbeeröl. Mit dem Namen rohes Lorbeeröl bezeichnet der Verf. das Oel, wie es aus der Destillation der Lorbeeren mit Wasser hervorgeht. Dieses hat eine schwach gelbliche Farbe, ist durchsichtig, in Aether und Alkohol leichtlöslich und sein spec. Gew. bei 15° C. = 0,914. Lackmuspapier wird davon schwach geröthet.

Wird es einer Destillation für sich unterworfen, so geht ein Theil desselben in wasserklarem Zustande über, während der in der Retorte zurückbleibende Theil nach und nach eine schmutzig-bräunliche Farbe annimmt. Die Destillation bedarf jetzt in ihrer weitern Fortführung einer stärkeren Hitze, ein Beweis, dass in dem Oele mehrere von verschiedenem Siedepunkte enthalten sind. Das in der ersten Periode überdestillirte Oel wurde daher für sich gesammelt, und das darauf folgende ebenfalls. Zuletzt gingen auch bei stärkerer Hitze kaum noch Tropfen über, und der Rückstand in der Retorte stellte eine schwarzbraune balsamartige zähflüssige Masse dar.

Das leichtflüchtigere Oel ist farblos, riecht etwas reiner, dem Cajeputöl ähnlicher als das rohe Oel, ist leicht löslich in Aether und Alkohol, und reagirt schwach sauer. Sein spec. Gew. ist merklich geringer als das des rohen Oels, nämlich 0,857.

Es besteht aus:

C	81,724
H	11,605
O	6,691
	100.

Das schwerflüchtigere Oel hat eine etwas gelbliche Farbe, reagirt schwach sauer, ist im Geruch dem vorigen ähnlich, nur etwas weniger rein, es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, und sein spec. Gew. ebenfalls geringer, als das des rohen Oels, obwohl etwas grösser als das des leichtflüchtigen Oels, nämlich 0,885.

Es besteht aus:

C	81,630
H	11,711
O	6,609
	100.

ist also dem vorigen isomerisch.

Die braune balsamartige Materie, welche bei der Destillation des rohen Oels als Rückstand erhalten wurde, löste sich in Alkohol von 80 p. c. nur theilweise auf, eine ölige Materie blieb ungelöst; die Auflösung gab durch Verdunsten eine weiche krystallinisch körnige Substanz. Aetzkalilauge bewirkte ebenfalls nur eine theilweise Auflösung der balsamartigen Substanz, eine braune ölige Materie blieb ungelöst. Aus der Auflösung in kaustischem Kali schied Chlorwasserstoffsäure einen gelblichweissen Niederschlag ab. Dieser löste sich in heissem Alkohol auf, auch in Ammoniak und in letzter Auflösung bewirkte Chlorbaryum einen weissen Niederschlag, der schon bei mässigem Erwärmen sich bräunte.

Sie besteht aus:

C	78,850
H	11,135
O	10,013
	100.

Ein Theil rohes Lorbeeröl wurde mit der nöthigen Menge Wasser in eine Retorte gegeben und der Destill. unterworfen, welche sehr langsam von statten ging. Als die Hälfte des Oels überdestillirt sein mochte, war die Destill. schwieriger und erforderte eine stärkere Hitze; sie wurde jetzt unterbrochen.

Das in der Retorte verbliebene Oel hatte eine etwas dunklere weingelbe Farbe und röthete Lackmus merklich. Das überdestillirte Oel wurde vom Wasser getrennt und war nun vollkommen farblos und wasserklar; sein Geruch war weit mehr kampherartig und nach Cajeputöl als bei dem rohen und bei dem für sich rectificirten Oele; es zeigte keine saure Reaction.

Es bestand aus:	I.	II.
C	81,534	81,811
H	11,251	11,637
O	7,115	6,552
	100	100.

Das rectificirte Lorbeeröl ist in Aether und in absolutem Alkohol, wie in Alkohol von 78 p. c., leicht löslich; es vermischt sich mit fetten und ätherischen Oelen, Talg giebt damit beim Erhitzen eine klare Auflösung. Wachs wird beim Erhitzen ebenfalls davon aufgelöst, nach Erkalten entsteht eine dickliche weisse Flüssigkeit.

Mit Aetzammoniak bildet das Lorbeeröl eine trübe Flüssigkeit.

Wird Lorbeeröl mit conc. kaust. Kalilauge geschüttelt, so färbt sich die Lauge bräunlich; das Oel sondert sich nach einiger Zeit auf der Lauge ab. Wird letztere vom Oele getrennt und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der in Ammoniak sich auflöslich zeigt. In dieser Auflösung in Ammoniak bringt Chlorbaryum einen weissen Niederschlag hervor. Als die Barytverbindung unter einer Glasglocke erwärmt wurde, schied sich daraus noch etwas Lorbeeröl ab, welches an den Wänden der Glocke in Tröpfchen sich verdichtete, die Barytverbindung hatte sich etwas gebräunt, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, schied sich aber die mit dem Baryt verbundene Säure als ein weisser Niederschlag wieder aus. Ohnerachtet mehre Unzen Oel auf diese Weise behandelt wurden, so wurden doch kaum einige Gran der Säure daraus abgeschieden, so dass sie nicht zum Gegenstande einer näheren Untersuchung gemacht werden konnte. Ohne Zweifel ist sie aber dieselbe, die oben bei Behandlung der balsamartigen Substanz erhalten wurde.

Ein Theil rohes Lorbeeröl wurde mit gepulvertem kaustischem Baryt geschüttelt. Es entstand eine dicke weisse linimentartige Flüssigkeit, aus welcher durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser der Barytüberschuss entfernt wurde, worauf man das Ganze auf ein Filter gab, auf welchem endlich eine schmierige Masse zurückblieb. Da diese noch eine Menge unverbundenes Oel enthielt, so wurde sie mit Wasser einer Destillation unterworfen und dadurch das Oel abgeschieden. Der Rückstand wurde durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und eine geringe Menge eines weissen Niederschlags erhalten, der sich, wie die mittels Kali abgeschiedene, oben erwähnte Säure verhielt, aber auch in zu geringer Menge vorhanden war, um eine nähere Bestimmung versuchen zu können.

Wird das rohe Lorbeeröl mit kaustischer Kalilauge einer Destillation unterworfen, so findet beim starken Erhitzen ein lebhaftes Aufbrausen statt und die Destillation muss mit grosser Aufmerksamkeit geleitet werden. Das auf diese Weise destillirte und vom Wasser getrennte Oel hat jetzt einen äusserst feinen campherartigen, dem rectificirten Cajeputöl so ähnlichen Geruch, dass man es wohl damit verwechseln könnte, er ist nur weniger flüchtig und weniger durchdringend. Das über Kali destillirte Oel reagirt nicht sauer.

Es besteht aus:

	I.	II.
C	83,075	83,133
H	11,204	11,621
O	5,721	5,246
	100	100.

Es enthält also mehr Kohlenstoff und weniger Sauerstoff als nicht nur das rohe Oel, sondern auch das mit blossem Wasser rectificirte. Es ist wahrscheinlich, dass das Lorbeeröl mit der Zeit, wie andere ätherische Oele, Sauerstoff anzieht und dadurch sich verändert. Es spricht dafür auch der Umstand, dass ein rohes Lorbeeröl, welches man erst kurz zuvor selbst dargestellt hatte und nur über Wasser rectificirte, bei der Analyse eine Zusammensetzung ergab, die der des über Kali rectificirten wesentlich gleich kam, nämlich:

C	83,791
H	11,478
O	4,731
	100.

Dieses ist also wesentlich dieselbe Zusammensetzung wie die des Oels, welches über Kali rectificirt worden ist.

Man sieht, dass das Lorbeeröl genau dieselbe Zusammensetzung habe, wie Martius und Ricker von dem natürlichen Kampheröle angeben (Centralbl. 1839. S. 89).

	Lorberöl nach Brandes				Kampheröl nach M. u. R.		
	I.	II.	III.				
C	83,075	83,133	83,791	83,129	20 =	1528,740	83,611
H	11,204	11,621	11,478	11,346	32 =	199,648	10,919
O	5,721	5,246	4,731	5,525	1 =	100,000	5,469
	100	100	100	100		1828,388	100.

Von dem Cajeputöl weicht das reine rectificirte Lorbeeröl in seiner Zusammensetzung eben so sehr ab, obwohl es demselben im Geruch so sehr ähnlich ist, als von dem Zimmtöl. Das Cajeputöl ist nach Blanchet zusammengesetzt aus:

C	10	At.	78,12
H	18	„	11,49
O	1	„	10,38
			100.

Dieses ist genau die Zusammensetzung, welche die balsamartige Materie besitzt, die bei der Rectification des rohen Lorbeeröls erhalten wird.

Laurel oil. Unter dem Namen *Laurel oil* ist von England aus ein Lorbeeröl in Handel gebracht worden, welches vorzüglich als ein kräfti-

ges Mittel gegen rheumatische Schmerzen empfohlen wurde. Dieses Oel ist schon seit zwanzig Jahren bekannt. Wenigstens giebt VIREY im *Journ. de Pharm. X*, 547, siehe auch *Archiv* 1. *R. XIII*, 291, eine Beschreibung von einem natürlichen Lorbeeröl *(native Oil of Laurel)*, welches aus dem spanischen Guyana kommen soll. Die Einwohner gewinnen dieses Oel aus einem Baume, welchen sie *Azeyte de Sassafras* nennen und der zur Familie der Laurineen gehört. Dieser Baum soll sehr gross und schön sein, und in den Wäldern von Parima und an den Ufern des Orinocco sehr häufig wachsen. Wegen Mangel einer genauen botanischen Untersuchung ist es zweifelhaft, ob dieser Baum zur Gattung *Ocotea*, *Persea* oder *Litsaea* gehört. Das Oel ist dicklich und bräunlich. Zur Gewinnung desselben werden die eigenthümlichen Gefässe der Rinde aufgeritzt, worauf das Oel ausfliesst und von den Einwohnern in Calabassen gesammelt wird. Auch rectificirt ist es schwerer als Alkohol, bleibt dann durchsichtig, schmeckt stechend erwärmend, riecht aromatisch dem flüchtigen Oele der Coniferen gleich, verdunstet an der Luft völlig, ist sehr entzündlich und verbrennt ohne Rückstand. Es löst Kautschuk, Wachs, Harz und Kampher auf, und ist in Alkohol und Aether löslich. Man soll es als *Diureticum* gebrauchen.

Medicinalrath Dr. KRÜGER in Pyrmont hatte durch einen Freund etwas dieses Oels erhalten. Dieses Oel ist nicht das oben erwähnte rohe Oel, sondern, wenn es wirklich davon herstammt, müsste es das rectificirte sein. Es ist nämlich völlig farblos und wasserklar, riecht dem Cajeputöl ähnlich, wie das über Kali destillirte Lorbeeröl.

Es besteht aus:

C	77,146
H	9,974
O	12,850
	100.

Dieses Oel nähert sich in seiner Zusammensetzung der der dicklichen balsamartigen Masse, welche bei der Rectification des rohen Lorbeeröls zurückbleibt. Es ist möglich, dass auch das analysirte *Laurel oil* beim Rectificiren eine solche Substanz noch würde zurückgelassen haben. Wenigstens ist gewiss, dass das *Laurel oil* den Sauerstoff der Luft leicht anzieht und eine dickflüssigere Consistenz annimmt. *(Arch. d. Pharm. XXII. p.* 160—171.)

Erfahrungen über Blutegelzucht, von HEDRICH.

Wir glauben das Wesentliche der ungünstigen Erfahrungen, welche der Verf. seit 1834 mit dem von ihm unter anfänglicher Beihülfe der kön.

sächs. Regierung zu Moritzburg angelegten Blutegelzuchtteiche gemacht hat, mit des Verf. eignen Worten wiedergeben zu müssen:

Die Blutegelzuchtteiche zu Moritzburg wurden im Novbr. und Decbr. 1834 in der Pressenteichwiese zu achtjährigem Betrieb in 8 Abtheilungen ausgegraben. Jeder Teich ist 20 Ellen lang, 10 breit und 3 tief, der Boden fast durchgängig lehmig mit wenig Sandadern, oben auf $\frac{1}{4}$ Elle guter schwarzer Moor- oder Wiesenboden. Die Teiche sind mit einer Neigung von 45° ausgegraben, theils weil es für die Egel bequemer ist, theils des Frostes wegen, der sonst durch Heben des Erdreichs die obern trocken liegenden Erdschichten abbröckelt und die Zwischengänge schmälert. Abwärts vom Ufer ist eine, $1\frac{1}{2}$ Elle in und $\frac{3}{4}$ Elle über die Erde gehende, alle 8 Teiche umschliessende Bohlenwand angebracht, nach Scheele's Vorschrift, um das Auswandern der Egel zu verhüten, hauptsächlich aber um das Eindringen ihrer Feinde, als des Maulwurfs, des Erdkrebses und der Wasserspitzmaus zu verhindern. Auch sind die Teiche von einem 2 Ellen hohen und 5 Ellen dicken Walle umgeben, bei Wolkenbrüchen und sonst das Ausreissen der Teiche zu verhüten. Auf diesem Walle steht noch ein $2\frac{1}{2}$ Elle hoher Zaun mit spanischen Reuterspitzen versehen, um das Einsteigen der unberufenen Liebhaber zu verhindern oder wenigstens zu erschweren. Jeder Teich wurde im Mai 1835 mit 6000 Mutteregeln besetzt, die man meist in Polen aufkaufte und damals mit 20 Thlrn. per 1000 bezahlte. Der Transport in leinenen Beuteln, jeden mit 8—10 Pfd. Egeln angefüllt, ging gut von statten. Man drückt bei dieser Art des Transports die Egel im Beutel gelind aus, um fast alles Wasser zu entfernen, und bindet den Beutel dicht über der Egelmasse zu, so dass der Beutel wie ein angefüllter Geldsack dasteht, und die Egel keinen Raum übrig haben, sich zu bewegen. Die Egel halten sich durch ihre Masse selbst feucht, und werden nur bei warmer Witterung in 2 Tagen, bei mehr kühlem oder Regenwetter in 3—4 Tagen in andere Beutel gebracht, oder wenn sie nicht zu sehr geschleimt haben, nur frisch angefeuchtet. Am Bestimmungsort angekommen, bringt man die Egel nicht sogleich in die Teiche, sondern schleimt sie erst dadurch ab, dass man sie über ein Stück aufgespannte Leinwand gleichsam hinrollt und dann in ein unterstehendes Gefäss, wie beim Abzählen, fallen lässt. Die Begattungszeit fällt, je nachdem das Frühjahr früher oder später warme Tage bringt, von Mitte Mai bis Mitte Juni, und die ersten Cocons findet man nach dem 10. bis 15. Juli. Die Grösse der Vermehrung könnte man als die 10fache annehmen, da selten nur 8, meist 12 bis 14 junge Egel in einem Cocon enthalten sind. Nach dreijährigen, nicht blos einzelnen, sondern mehrfachen Beobachtungen legt ein Blutegel auch mehr als ein Cocon, denn 100 abgesonderte Mutteregel geben mir im Durchschnitt 130—133 Cocons.

Zum Betrieb oder Handel, da die Zuchtteiche so wenig wie möglich beunruhigt werden dürfen, ist der sogenannte Entenfang bestimmt, ein schon seit längerer Zeit ausgegrabener Teich von 292 □ Ruthen Flächeninhalt, aber nur $1\frac{1}{4}$ Elle mittlerer Wasserhöhe. In demselben liess man im Herbst 1834, um vor dem Austrocknen und auch Ausfrieren gesichert zu sein, 56 6 Ellen lange, 4 Ellen breite und 1 Elle tiefere Einschnitte machen, und besetzte ihn nun theils mit 3 — 4jährigen Egeln, die zum Verkauf noch zu klein waren, theils mit Brut.

Bei dem seit 6 — 8 Jahren wohl um mehr als den vierfach gestiegenen Werthe der Blutegel war es rathsam, darauf zu merken, dass die gebrauchten Blutegel nicht mehr als unnütz weggeworfen würden. Es wurde daher ein besonderer Teich in zwei Abtheilungen, in der sogenannten Grotte im Hirschgarten, mit Canal eingerichtet. Dieser Teich war dazu bestimmt, aufgekaufte Blutegel, welche alle oder doch zum Theil schon gesogen hatten, mindestens ein Jahr lang in demselben ruhen zu lassen, um die Egel so auf natürliche Weise zum Wiedergebrauch geschickt zu machen. Einen Nebennutzen gewähren solche Egel aber noch, wenn sie sonst gross und alt genug sind, durch die vermehrte Fortpflanzung.

Wenn nun alle diese Teiche von Sachkennern als ganz zweckmässig eingerichtet erkannt worden sind und die Anstalt in gutem Gange ist, so kann ich mich doch keinesweges noch eines Vortheils erfreuen.

Die Nachtheile, deren sich meine Blutegelanstalt in neuerer Zeit mehrfach ausgesetzt sieht, sind folgende: Die wilden Enten fallen sowohl am Tage, noch häufiger des Nachts in die Teiche ein. Mit Schiessgewehr darf man sie des Thiergartens wegen nicht verjagen, und sie wegzufangen hält schwer. Die Wasserspitzmaus hat sich seit 2 Jahren trotz der Scheele-schen Vorrichtung eingeschlichen, obgleich noch nicht in Menge. Der Schaden ist aber nicht unbedeutend, da sie gewöhnlich zur Zeit der Coconbildung, wo die Egel tagelang unter dem Rasen verweilen (im Gegensatz zu Scheele's Bemerkung, dem sie sich nur im Winter als schädlich erwiesen), die Lager der Egel aufsuchen, indem sie vom Walle aus ellenhoch über die Bohlenvermachung ins Wasser springen. Unter die Feinde der Egel oder richtiger der Blutegelzuchten muss ich auch die Diebe zählen.

Oben habe ich gesagt, dass die Vermehrung der Egel durch die Brut als eine 10fache angesehen werden kann. Dies klingt zwar einladend, aber von der Brut verschwindet im ersten Jahre $\frac{4}{5}$ bis $\frac{9}{10}$ wieder, wahrscheinlich grossentheils durch die weisse Erdspinne, die sich häufig an den Ufern solcher Teiche findet. Wäre dieser Umstand nicht, so könnte man erwarten, in der Folge einen reichen Gewinn von solchen Teichen zu ziehen, dessen ich aber vor der Hand noch gänzlich entbehre.

Das Absterben der Egel durch das Aufbewahren derselben im Winter raubt jeden durch den Verkauf im Sommer mit Mühe erlangten Vortheil. Hierzu kommt, dass unsere Herren Collegen im Sommer sich weniger an uns wenden, weil immer noch viele Blutegel von Zuträgern gekauft werden. Der stärkere Vertrieb bleibt mir also für die Wintermonate, daher ich grosse Mengen von Blutegeln aufzubewahren habe. Der Verlust also, den jeder Apotheker durch Absterben der Egel einfach erleidet, trifft mich wohl 50fach, ungeachtet der Anwendung aller vorgeschlagenen Mittel und der Benutzung der eigenen Beobachtungen. *(Arch. der Pharm. XXII. p. 226—234.)*

Extractionsverfahren von Wittrin, beschrieben von Bolle.

Bolle beschreibt ein von Wittrin in Prenzlau und seit einiger Zeit auch von ihm selbst beobachtetes einfaches Extractionsverfahren, welches mit dem kürzlich von Mohr angegebnen sehr übereinstimmt.

Die zu extrahirenden Vegetabilien werden, etwas mehr als zur gewöhnlichen Extractbereitung, durch ein Speciessieb geschlagen, verkleinert, am Abend vor der Arbeit mit kaltem Wasser so angefeuchtet, dass sie, mit den Händen leicht gedrückt, backen und in das sogleich zu beschreibende Extractionsfass gebracht. Dies Gefäss ist von eichenem Holz und vor dem Gebrauch gut ausgelaugt worden. An dem oberen weiteren Ende ist es offen, das untere engere Ende mit einem Boden geschlossen, über den, ausser dem gewöhnlichen Rande, drei längere Stäbe, als Füsse dienend, hinausragen*. Neben dem Boden, etwa in 1 Zoll Höhe, liegt ein zweiter herausnehmbarer, durchlöcherter und zwischen beiden Böden, den Abfluss der Flüssigkeit zu betreiben, ist ein zinnerner Hahn eingeschraubt. Beim Gebrauch wird der durchlöcherte Boden so mit einem nassgemachten wollenen Tuche belegt, dass keine Flüssigkeit abfliessen kann, ohne das Tuch zu passiren. Die angefeuchteten Vegetabilien werden noch an demselben Abende in das Fass gegeben und ein wenig eingedrückt oder auch nur festgerüttelt. Oben auf das Vegetabil legt man einen zweiten, möglichst dem Fasse angepassten, durchlöcherten Boden und beschwert ihn mit Steinen, um das Schwimmen zu verhindern. So vorgerichtet, bleibt das Ganze die Nacht hindurch ruhig stehen. Gewöhnlich hat sich am andern Morgen bei dem bisher geschlossenen Hahn schon einige reichhaltige Flüssigkeit angesammelt; sie wird abgelassen und dann so viel kochendes Wasser langsam aufgegossen, dass das Kraut nur

---

* Die Lichtenmaasse meines Fasses sind: Höhe $2\frac{1}{2}'$, obere Weite 11″, untere Bodenweite 8″. Es lassen sich 8—10 Pfund Kraut darin behandeln.

von ihm eben bedeckt wird, wobei der Hahn geschlossen bleibt. Nach $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde, während man eine neue Menge Wasser ins Kochen bringt, wird der Hahn geöffnet und die braun und fast dickflüssig erscheinende Flüssigkeit langsam abgelassen. Nachdem diese vollständig abgelaufen, wird der Hahn geschlossen und abermals in demselben Maasse kochendes Wasser aufgegossen, wobei man, wie oben beim ersten Aufguss angegeben, verfährt. Ein dritter Aufguss wird nur noch stark weingelb beim Ablaufen erscheinen und hat nur noch sehr wenig Geschmack. Die Eindampfung kann gleich nach dem ersten Abzapfen geschehen und würde man eine nicht unbedeutende Menge Extract in einem Tage darstellen können, wenn man nicht es vorziehen sollte, nur bis auf einige Quart abzudampfen, über Nacht absetzen zu lassen und durch ein wollenes, angefeuchtetes Colatorium zu coliren. *(Arch. der Pharm. XXII. p.* 85—88.)

Kleinere Mittheilungen.

Jodantimon. Als Brandes ein mehre Unzen betragendes Gemenge von Jod und Antimon nach dem Zusammenreiben ohne Erwärmung in eine Retorte brachte, erfolgte plötzlich unter starker Explosion die Vereinigung, wobei das Jodantimon in Folge der entwickelten Hitze geschmolzen war. *(Arch. der Pharm. XXI. p.* 319.*)*

Darstellung des Gerbstoffs. Brandes hat die Methode von Béral mit Vortheil wiederholt, erhielt jedoch nur $5\frac{1}{2}$ Unzen aus 1 Pfund Galläpfeln. Er behandelte 1 Pfund Galläpfel im Deplacirungsapparate mit einem Gemenge von 24 Unzen Aether, 6 Unzen Alkohol von 95 p. c. und 2 Unzen Wasser, liess etwas über die Hälfte abtröpfeln und verdrängte dann die äth. Flüssigkeit durch Wasser. Die 30 Unzen erhaltener Lösung wurden vom Aether befreit (man erhielt 20 Unzen wieder) und der Rückstand im Wasserbade verdampft, dann zu Stangen gerollt, im Trockenofen völlig getrocknet und gepulvert. *(Arch. der Pharm. XXI. p.* 320.)

Krystallisiren der Schwefelsäure. Hausmann hat beobachtet, dass ein zur Hälfte gefülltes, mit Glasstöpsel verschlossenes Glas voll Schwefels. von 1,77 in der Ruhe eine Temperatur von — $5\frac{1}{2}$° R. annahm, ohne dass Zeichen von Krystallisation erschienen. Da wurde das Glas erschüttert und unter Knistern trat die Krystallisation ein, während welcher die Temp. der Masse bis + 8° R. stieg. Die krystallisirte Säure (das Hydrat $SO_3 + 2\,H_2O$, dessen Gefrierpunkt + 4° C.) erhielt sich später bei + 5° R. noch fest, und wurde erst bei + 6—7° allmälig wieder flüssig. *(Arch. der Pharm. XXI. p.* 311.*)*

Extractbereitung. Hebberling fand die Bereitung der Extracte im Beindorf'schen Apparate, so, dass man die Species in der Blase mit wenig Wasser übergiesst, dann verschliesst und 24 St. lang der Dampfhitze aussetzt, vortheilhaft. Auch eine durch Wasserkraft bewegte Röhrvorrichtung beim Abdampfen rühmt er. *(B. R. XIX. p.* 248.*)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

6. Juni 1840. № 23.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Die Davy'sche Theorie der Salze, nach Graham und Otto. — Notiz über Senföl, von Robiquet und Bussy. — Gerhardt über die Constitution der Verbindungen organischer Radicale mit Säuren und ihre Relation zu den Ammoniaksalzen. — Milchsaures Eisenoxydul, von Buchner sen. — Darstellung einiger Extracte nach der Verdrängungsmethode, v. Heumann. — Fähigkeit mancher Flüssigkeiten, die chem. Wirkung des zerstreuten Lichtes zu retardiren, von Malaguti.

Kl. Mitth. Massenwirkung bei Volta'scher chem. Zersetzung.

Ueber die ausgebildete Davy'sche Theorie der Salze, nach Graham und Otto.

Wir entnehmen aus der eben in der Erscheinung begriffenen Otto'schen Uebersetzung und respectiven Bearbeitung von „Graham's Lehrbuch der Chemie (Braunschweig bei Vieweg)" folgenden Abschnitt, welcher die früher schon (Centralbl. 1838 S. 553) in ihren Grundzügen vorgeführte Davy'sche Theorie der Salze und Sauerstoffsäuren auf sehr klare Weise darstellt, als Probe:

Eine Gruppe von Säuren, die Wasserstoffsäuren, und die Salze, welche dieselben mit Alkalien hervorbringen, sind ohne alle Frage binäre Verbindungen, und diese wurden von Davy als die Typen der Säuren und Salze im Allgemeinen betrachtet. Allgemein gesprochen: ein Radical (das entweder einfach oder zusammengesetzt sein kann, wie Chlor oder Cyan) bildet mit Wasserstoff eine Säure, mit Natrium oder einem andern Metalle ein Salz.

Schwefelsäurehydrat, welches aus einem Atom Schwefelsäure und einem Atom Wasser besteht, $H_2O + SO_3$, erscheint als eine Wasserstoffsäure, wenn man den Sauerstoff des Wassers zur Schwefelsäure überträgt, um ein neues Radical SO_4 zu bilden, das man sich dann direct mit dem Wasserstoff als $H_2 + SO_4$ in Verbindung denkt. Im schwefelsauren Natron ist der Sauerstoff des Natrons auf dieselbe Weise zur Säure übergegangen; die Formel des Salzes wird also von $NaO + SO_3$ in $Na + SO_4$ um-

geändert. Dem Radicale SO_4 muss ein besonderer Name gegeben werden; man kann es Sulfan* nennen, und seine Verbindungen Sulfanide.

Das Sulfan ist nur in Verbindungen bekannt, und es hat nicht wie das Chlor und das Cyan im isolirten Zustande erhalten werden können. Die Schwefelsäure (SO_3), welche aus einigen Sulfaniden (Sulfaten) abgeschieden werden kann, ist ein Produkt der Zersetzung, dadurch entstanden, dass das Sulfanid zur Oxydation des Wasserstoffs oder Metalls einen Theil seines Sauerstoffs hergegeben hat, sie existirt nicht in diesen Salzen.

Salpetersäurehydrat wird zu einer Wasserstoffsäure, wenn man ein Radical Nitran bildet. Es ist Wasserstoffnitranid anstatt Wasserstoffoxydnitrat (salpeters. Wasserstofloxyd).

$$H_2 + N_2 O_6 \text{ anstatt } H_2 O + N_2 N_5.$$

Das salpetersaure Kali (Kalinitrat) wird dann zum Kaliumnitranide, und so alle anderen salpetersauren Salze zu Nitraniden. Die Existenz des Nitrans ist hypothetisch, weil es noch nicht isolirt hat dargestellt werden können, aber in dieser Beziehung steht es um dasselbe nicht schlechter, als um die Salpetersäure ($N_2 O_5$) selbst.

Es ist klar, dass dieselbe Ansicht auf alle Hydrate der Sauerstoffsäuren im Allgemeinen angewendet werden kann; diese werden zu Wasserstoffsäuren, wenn man für jede derselben ein neues Radical annimmt, welches ein Atom Sauerstoff mehr als die Säure enthält, und welches sich dann direct mit Wasserstoff und den Metallen verbindet. Die Klasse der Sauerstoffsalze wird auf diese Weise vernichtet, diese Salze werden zu binären Verbindungen, wie die Chloride oder Cyanide sind. Die Sauerstoffsäuren selbst kann man nicht länger gelten lassen. Es ist nicht die Schwefelsäure (SO_3), sondern das, was früher als deren Verbindung mit Wasser angesehen wurde, die wirkliche Säure, und dies ist eine Wasserstoffsäure. Die Eigenschaften, welche die Säuren charakterisiren, sind auch ohne Zweifel nur an den Hydraten der Sauerstoffsäuren wahrnehmbar. So röthet die wasserfreie Schwefelsäure Lackmuspapier nicht, und sie zeigt eher eine Neigung, sich mit Salzen, z. B. mit Chlorkalium und mit schwefelsaurem Kali, zu verbinden, als mit Basen. Die flüssige Kohlensäure hat geringe Verwandtschaft zum Wasser, sie verbindet sich nicht direct mit Kalk, sondern löst sich in Alko-

---

* Graham nennt dasselbe Sulfatoxygen, und seine Verbindungen Sulfatoxyde; da der Name bis auf weiteres ganz willkührlich gewählt werden kann, so habe ich den kürzern Namen Sulfan vorgezogen, wobei man allenfalls an das Cyan denken mag, neben welches das Sulfan so wie die übrigen Radicale zu stellen sind, ausserdem soll das a der letzten Sylbe an die Sulfate erinnern. Das Radical der schwefligsauren Salze wird hiernach Sulfin, das der unterschwefelsauren Salze Sulfen genannt werden können.

Otto.

hol, Aether und ätherischen Oelen auf, wie gewisse neutrale Körper. Nur in Verbindung mit Wasser zeigen die angeführten Körper saure Eigenschaften, und also wahrscheinlich deshalb, weil Wasserstoffsäuren entstanden sind.

Nach dieser Ansicht ist es klar, dass die Säure und das Salz wirklich Körper von der nämlichen Constitution sind; die Chlorwasserstoffsäure ist das Chlorid des Wasserstoffs, so wie das Kochsalz das Chlorid des Natriums ist, und die Schwefelsäure und das schwefelsaure Natron sind die Sulfanide des Wasserstoffs und des Natriums. Die saure Reaction und der saure Geschmack sind der Wasserstoffverbindung nicht immer allein eigen, und trennen diese nicht von den anderen Verbindungen; das Chlorid, das Sulfanid und Nitranid des Kupfers sind beinahe eben so sauer und ätzend, als das Chlorid, Sulfanid und Nitranid des Wasserstoffs, und sicher Körper von demselben Charakter und derselben Zusammensetzung. Sie alle sind ihrer Constitution nach gleiche Salze. Die fragliche Theorie ist daher wirklich eine Theorie der Salze und kann die Theorie „der binären Salze" oder irgend so ähnlich benannt werden, mit mehr Recht, als die Theorie der Wasserstoffsäuren. Der Name „Säure" ist keineswegs für irgend eine Klasse von Körpern, welche diese Theorie umschliesst, nothwendig, und man könnte denselben daher aufgeben, wenn man nicht die Unbequemlichkeit fühlen würde, keinen gemeinschaftlichen Namen für die Wasserstoffverbindungen zu haben, welche so manche allgemeine Nutzanwendungen erleiden. Aber, diese Rücksicht bei Seite gesetzt, werden die Chemiker, welche diese Theorie unterstützen, diesen Ausdruck vereinfachen können und ihre Gegner dadurch versöhnen, dass sie den Namen Säure der Klasse von Körpern lassen, welche ihn zuerst besessen hat, obgleich natürlich in einem Sinne, welcher mit ihren eigenen Ansichten verträglich ist. Es würden dann Körper der Art, wie wasserfreie Schwefelsäure (SO_3), wasserfreie Salpetersäure (N_2O_5) u. s. w. die Klasse der „Säuren" bilden; und in Betreff der Bildung von Salzen würden drei Ordnungen von Körpern anzunehmen sein, wie es an folgenden wenigen Beispielen gezeigt ist.

I.	II.	III.
Die Säure.	Das Salzradical.	Das Salz.
SO_2	SO_4	$SO_4 + H_2$ oder ein Metall (Basyl)
N_2O_5	N_2O_6	$N_2O_6 + H_2$ oder ein Metall
	N_2C_2	$N_2C_2 + H_2$ oder ein Metall
	Cl_2	$Cl_2 + H_2$ oder ein Metall

Das erste Glied dieser Reihe, oder „die Säure" fehlt bei den zwei letzten Beispielen, und dies ist gerade die Eigenthümlichkeit derjenigen Körper, welche in die ursprüngliche Klasse der Wasserstoffsäuren und deren Salze gehören, während die ältere Klasse der Sauerstoffsalze, sowohl ein

Radical als auch eine Säure besitzt, wie es die beiden ersten Beispiele zeigen.

Die eigenthümlichen Vortheile, welche die Theorie der binären Salze darbietet, sind:

1) Sie macht aus zwei Klassen nur eine einzige grosse Klasse von Salzen, indem sie Körper, welche ihren Eigenschaften nach gewiss ähnlich sind, auch ihrer Constitution nach ähnlich macht. Natriumchlorid und schwefelsaures Natron sind beide neutrale Körper und besitzen einen gemeinschaftlichen Charakter, nämlich den eines Natronsalzes, aber durch die ältere Ansicht ihrer Constitution werden sie, wie es ihre Namen beweisen, weit von einander getrennt.

2) Sie erklärt ein merkwürdiges Gesetz, welches man bei der Zusammensetzung der Salze bemerkt, nämlich das Gesetz: dass sich die Basen immer mit so vielen Atomen Säure verbinden, als sie Atome Sauerstoff enthalten; eine Base, welche ein Atom Sauerstoff enthält, bildet ein neutrales Salz mit einem Atom einer Sauerstoffsäure, während eine Base, welche zwei Atome Sauerstoff auf ein Atom Metall enthält, wie z. B. das Zinnoxyd ($Sn O_2$) mit zwei Atomen Säuren ein neutrales Salz bildet und ein Oxyd mit drei Atomen Sauerstoff, wie das Eisenoxyd ($Fe_2 O_3$) giebt mit drei Atomen Sauerstoff ein neutrales Salz. Immer finden sich also die Säure und der Sauerstoff der Base gerade in dem Verhältnisse, dass sie das Salzradical bilden können, da stets ein Atom Sauerstoff in der Base für ein Atom Säure in dem Salze vorhanden ist.

3) Sie giebt eine einfachere und naturgemässere Erklärung von der Wirkung gewisser Metalle bei der Auflösung in Säuren, und von der Zersetzung solcher Auflösungen unter anderen Umständen. Wird Zink in Salzsäure gebracht, so giebt man zu, dass das Metall einfach den Wasserstoff verdrängt, welcher dabei frei wird; man giebt zu, dass Zinkchlorid für Wasserstoffchlorid sich bildet. Wenn Zink in verdünnte Schwefelsäure gebracht wird, welche nach der neuen Theorie Wasserstoffsulfanid enthält, so wird auf ganz gleiche Weise der Wasserstoff deplacirt oder verdrängt und wie vorher in Freiheit gesetzt; es bildet sich Zinksulfanid für Wassersulfanid. Das fragliche Metall scheint zwar bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Stande zu sein, reines Wasser so zu zerlegen, dass der Wasserstoff deplacirt wird, aber diese Thatsache streitet nicht mit der vorstehenden Erklärung, da das Zink eine grössere Verwandtschaft zum Sulfan haben kann, als es zum Sauerstoff hat, und also wohl im Stande sein kann, das Sulfanid, aber nicht das Oxyd des Wassers zu zersetzen. Wenn aber die Säurelösung nach der ältern Ansicht Wasserstoffoxydsulfat (schwefelsaures Wasser) enthält, dann zersetzt das Zink das Wasser und zersetzt es auch nicht, es

zersetzt es nämlich, wenn es in Verbindung befindlich ist, aber nicht, wenn es frei ist. Man muss dann nothwendig annehmen, dass die Gegenwart der Säure die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff des Wassers erhöht, auf eine Weise, die aber nicht genau erklärt werden kann, denn das Aufgelöstwerden des Zinkoxyds durch die Säure erklärt wohl das Fortschreiten der Zersetzung dadurch, dass das entstandene Oxyd entfernt, als immer eine neue Metallfläche dem Wasser dargeboten wird, aber es erklärt nicht den ersten Anfang der Zersetzung. Die Zersetzung einer Säurelösung durch die Elektricität lässt sich ebenfalls sehr einfach durch die neuere Ansicht erklären. Wasserstoffoxyd und Wasserstoffsulfanid sind beides binäre „Elektrolyte", welche durch den elektrischen Strom auf gleiche Weise zerlegt werden, obgleich nicht mit gleicher Leichtigkeit; von beiden geht das gemeinschaftliche Element, der Wasserstoff, an die negative Elektrode (den negativen Pol), und der Sauerstoff in dem einem Falle, das Sulfan in dem andern Falle an die positive Elektrode. Das Sulfan findet dort Wasser und verwandelt sich dadurch in Wasserstoffsulfanid und freien Sauerstoff. Die Zerlegung des Natriumsulfanids oder eines andern Salzes kann auf dieselbe einfache Weise erklärt werden, während man nach der ältern Ansicht annehmen muss, dass zwischen den Elektroden eine gleichzeitige Zerlegung des Salzes in Säure und in Alkalis, und des Wassers in Sauerstoff und Wasserstoff stattfindet. Die Wirkung der Säure, die Zersetzung des Wassers einzuleiten, bleibt dabei immer unerklärt.

Die vorzüglichsten Einwendungen, welche gegen die Theorie der binären Salze gemacht werden können, sind:

1) Die Bildung so vieler hypothetischen Salzradicale, nämlich eines für jede Klasse von Sauerstoffsalzen. Man darf indess nicht vergessen, dass die meisten Sauerstoffsäuren, z. B. die Salpetersäure, die Essigsäure, die Kleesäure ebenfalls nicht im isolirten Zustande abgeschieden werden können, also gleichfalls einen idealen Charakter haben.

2) Die Eigenthümlichkeiten der Salze der Phosphorsäure hält man für ganz unverträglich mit der neuen Theorie. Diese Säure bildet drei verschiedene und unabhängige Klassen von Salzen, welche resp. ein Atom, zwei und drei Atome Basen auf ein Atom Säure enthalten. Nach der neuern Theorie müssen diese drei Gruppen von Salzen drei verschiedene Radicale enthalten, welche resp. mit einem Atome, zwei oder drei Atomen Wasserstoff oder Metall verbunden sind. Die drei Phosphorsäurehydrate und die correspondirenden Wasserstoffphosphoride würden sich, wie folgt, darstellen:

$\dot{H}O + P_2 O_5$	$2\dot{H}O + P_2 O_5$	$3\dot{H}O + P_2 O_5$
$\dot{H} + P_2 O_6$	$\dot{H}_2 + P_2 O_7$	$\dot{H}_3 + P_2 O_8$

Solche Radicale und solche Verbindungen mit Wasserstoff machen uns

wegen ihrer Neuheit stutzen, aber man kann fragen, ob sie denn wirklich sonderbarer sind, als die anomalen Gruppen der phosphorsauren Salze, welche mehrere Atome Base enthalten, an deren Stelle jene gesetzt sind? Alle im freien Zustande gekannten Salzradicale, wie das Chlor und das Cyan, verbinden sich mit 1 Aequivalent Wasserstoff oder mit 1 Aequivalent Metall, aber es würde unbillig sein, bei unseren unvollkommenen Kenntnissen anzunehmen, dass nicht andere Radicale existiren könnten, welche im Stande sind, sich mit 2 oder 3 Aequivalenten Metall zu verbinden; wie wir glauben, dass es die Radicale der phosphorsauren Salze thun. Die Existenz von wenigstens einem solchen Radicale ist höchst wahrscheinlich, wie später gezeigt werden wird.

Man kann hiernach feststellen, dass keine der Ansichten über die Constitution der Sauerstoffsalze (welche bei dieser Betrachtung allein berücksichtigt worden sind) sich auf demonstrative Gewissheit stützt, sie sind beide Hypothesen und können beide alle Eigenschaften der Salze erklären.* *(a. a. O. S. 326—333.)*

Notiz über das Senföl, von Robiquet und Bussy.

Erwärmt man Senföl mehrere Stunden lang auf 100°, so entwickelt sich, wahrscheinlich durch etwas Feuchtigkeit begünstigt, ein sehr flüssiges, farbloses, schwach ätherartig riechendes, mit Wasser nicht mischbares, aber demselben süsslichen Geschmack ertheilendes Oel in geringer Menge. Destillirt man das rückständige Oel mit Wasser, so erhält man Produkte, die Anfangs leichter, später schwerer als W. sind. — Für sich über freiem Feuer beginnt das Senföl bei 110° zu kochen und der Kochpunkt steigt allmälig auf 155°, wo er stehen bleibt. Das von 110—155° übergegangene Oel beginnt für sich bei 90° an zu kochen und liefert bis 130° ein stark gefärbtes Oel von 0,986 spec. Gew., von da bis 155° ein Oel von 1,009 und nun wird der Siedepunkt wieder stationär und es geht ein fast farbloses Oel von 1,015 über.

Schüttelt man Senföl in verschlossenen Gefässen lange mit Aetzkalilauge so löst es sich fast ganz auf, die Lösung ist braun gefärbt, aber fast ge

---

* Zu Gunsten der Davy'schen Theorie spricht gewiss am meisten das auch oben erwähnte Erscheinen von Wasserstoff bei Zersetzung der Sauerstoffs. und von Metallen bei Zersetzung solcher Sauerstoffsalze, deren Metalle das W. nicht zersetzen durch Volta'sche Elektricität (inductive Verwandtschaft nach Graham), da man bei Annahme derselben nicht genöthigt ist, wie Faraday die Zersetzung von W. als primär und die der Säure oder des Salzes als secundär anzusehen.
D. Red.

ruchlos; sättigt man sie nach einigen Tagen durch Weins., so setzen sich weisse strahlige Krystalle ab, welche kein Weinstein, aber noch nicht näher untersucht sind. Auf der Oberfläche scheiden sich einige Oeltropfen ab. Destillirt man die Flüss., so erhält man ein gelbes, alkalisches, Bleisalze schwarzbraun fällendes Destillat, während der Rückstand Bleisalze weiss fällt.

Die Verbindung des Senföls mit Ammoniak, welche den Geruch von keinem der Bestandtheile mehr hat, ist durch Dumas und Pelouze bekannt; sie erzeugt sich schon durch einfache Mengung der Bestandtheile und schiesst durch Verdunstung des Ammoniaküberschusses in langen weissen, geruchlosen, völlig neutralen Prismen an, welche sich durch fixe Alkalien nicht zerlegen lassen. Die Verf. haben gefunden, dass sie sehr leicht und zwar augenblicklich zersetzt werden, wenn man sie mit ihrem 5fachen Gewichte Quecksilberoxyd zusammenreibt. Sie werden flüssig und schwarz unter Wärmeentwicklung und Erzeugung von Dämpfen, indem sich wahrscheinlich Schwefelquecksilber bildet. Das Gemenge reagirt alkalisch, aber weder der Geruch noch Salzsäure weisen eine Ammoniakentwicklung nach. Laugt man nach beendigter Reaction mit Aether oder reinem Wasser aus, so erhält man eine klare Lösung, welche, filtrirt und im Vacuo abgedampft, einen zähen, fast öligen, sehr alkalischen Rückstand giebt, aus dem Kali und Natron kein Ammoniak entwickeln, sondern welcher im Gegentheil Ammoniaksalze etwas zersetzt. Die wässrige Lösung dieses Rückstands fällt Gerbstoff, sättigt Säuren und giebt mit einigen derselben krystallisirbare Verbindungen, kurz scheint einen Fall wirklicher künstlicher Bildung eines organischen Alkaloids darzubieten. *(A. de Ch. et de Phys. LXXII. 1839. Nov. p. 328—334.)*

Ch. Gerhardt über die Constitution der Verbindungen mehrerer organischer Radicale mit Säuren und ihre Relation zu den Ammoniaksalzen.

Der Verf. ist der Ansicht, dass sich alle neutralen Verbindungen, welche durch die Einwirkung von Säuren und analogen Körpern auf organische Körper entstehen und bisher oft als Salze von Oxyden hypothetischer Radicale betrachtet wurden, ohne alle Annahme solcher Radicale durch einfache Substitution erklären lassen. Sauerstoffsäuren geben nämlich einen Theil ihres Sauerstoffs ab, welcher mit Wasserstoff aus dem organischen Körper Wasser bildet, worauf der Rückstand der Sauerstoffsäure — der nun als völlig indifferenter Körper zu betrachten ist, wenn er auch sonst in der Zusammensetung mit einer bekannten Säure übereinkommt — an die Stelle des eliminirten Wasserstoffs tritt. Durch Einwir-

kung der Alkalien u. s. w. werden beide Körper angenietet. So ist Nitrobenzin = $C_{12} H_{10} (N_2 O_4)$, Sulfobenzin = $C_{12} H_{10} (SO_2)$, Nitrosalicid = $C_{14} H_{10} (N_2 O_4) O_4$, das nach Delalande aus dem Coumarin ($C_{18} H_{14} O_4$) entstehende Nitrocoumarin = $C_{14} H_{12} (N_2 O_4) O_4$; neutraler schwefels. Holzäther = $C_2 H_6 (SO_2) O_2$, essigs. Holzäther = $C_2 H_6 (C_4 H_6 O_2) O_2$, benzoës. Holzäther = $C_2 H_6 (C_{14} H_{10} O_2) O_2$, Essigäther = $C_4 H_{10} (C_4 H_6 O_2) O_2$, Benzoëäther = $C_4 H_{10} (C_{14} H_{11} O_2) O_2$, Ameisenäther = $C_4 H_{10} (C_2 H_2 O_2) O_2$, Oxaläther = $C_4 H_{10} (C_2 O_2) O_2$, Cyanursäureäther = $C_4 H_{10} (C_4 N_4 O_3 H_4) O_2$. Hier bildet sich überall Wasser. Ganz analog ist Chlorkohlenoxydäther = $C_4 H_{10} (C_2 O_2 Cl_2) O_2$, in welchem Falle sich Salzs. abscheidet. Ganz ähnlich, aber umgekehrt, wirkt Ammoniak auf die Körper, indem es Wasserstoff abgiebt, der sich mit Sauerstoff aus dem organischen Körper verbindet, an dessen Stelle das sogenannte Amid eintritt, welches aber ebenfalls als blosser Rückstand einer Reaction keines besondern Namens bedarf; so ist z. B. Urethan (aus dem Chlorkohlenoxydäther entstanden) = $C_4 H_{10} [C_2 O_2 (N_2 H_4)] O_2$; Succinamid = $C_8 H_6 O_4 (N_2 H_4)$, Benzamid = $(C_{14} H_{10} O_2) N_2 H_4)$; letzteres also kein Benzoylamid, sondern eine Verbindung zweier namenloser Rückstände.

Die Verbindungen der Schwefelsäure mit Terpentinöl, Aceton, Sulfobenzin beweisen, dass die Schwefels. sich mit nichtmetallischen Körpern verbinden kann, welche es in alle ihre Verbindungen mit fortnimmt, ohne dass sich die Sättigungscapacität ändert, und von denen sie sich, zum Theil nicht ohne Zersetzung dieser organischen Körper, trennen kann. Diese eigenthümliche Art der Verbindung nennt Gerhardt *accouplement* und die organische Substanz die *copula*. Die sauren Aetherarten sind nun weiter nichts, als Säuren, denen der sogenannte neutrale Aether als *copula* anhängt. Davon sind zu unterscheiden die Verbindungen zweier Säuren, worin beide ihre Sättigungscapacität beibehalten, z. B. die Verbindung von Schwefelbenzoës. mit Schwefels (Benzoëschwefels. = $C_{14} H_8 (SO_2) O_3 + SO_3$, 2 aq.), welche Dumas *acides conjugués* nennt. — Durch Annahme dieser neuen Verbindungsart *par accouplement* erklären sich dem Verf. auch die Ammoniakverbindungen. Wasserfreie Ammoniaksalze sind keine Salze, sondern das Ammoniak hängt nur als *copula* der Säure an. In den eigentlichen Ammoniaksalzen — ganz analog in den wasserhaltigen Verbindungen des Kamphers und Zimmtöls mit der Salpetersäure — ist es nicht das Ammoniak u. s. w., welches die Säure sättigt, sondern das Wasser, welchem das Ammoniak nur als *copula* anhängt. Im ätherschwefels. Ammoniak haben sowohl die Säure als die Basis eine *Copula*. Ganz dasselbe gilt nun für

die Salze der Alkaloide und der Liebig'schen Stickstoffbasen, welche alle nicht ohne Wasser bestehen können. Wie dem Wasser, so kann sich das Ammoniak auch dem Kupferoxyd, Quecksilberoxyd u. s. w. als *Copula* anhängen und so die bekannten, neuerdings wieder von Kane untersuchten basischen Verbindungen herstellen.

Auf die oben angedeutete Art lässt sich nun durch Substitution der Reactionsrückstände und durch *accouplement* jede mögliche, auch noch so complicirte organische Verbindung auf der Stelle erklären [— woran gar nicht zu zweifeln ist. Auch ist diese Methode ausserordentlich bequem, da sie, bei Beobachtung nur einiger allgemeinen Bedingungen, gar keinen Zweifel über die für einen Körper zu wählende Formel lassen kann. Eine andere Frage ist, ob wir aus dieser rein formellen Veränderung im Interesse der schrankenlosesten Substitution viel gewonnen haben und ob nicht in den hier ganz verworfenen hypothetischen Radicalen oft mehr Reelles liegt, als in diesen nothgedrungenerweise indifferenten Reactionsrückständen, welche etwas, so zu sagen, Ertödtendes haben. Die Parallele der Aethyl- und Ammoniakverbindungen nach Liebigs und Kane's Untersuchungen ist eben so vollständig, wie die des Verf., und, wie es uns scheint, trotz der hypothetischen Radicale weit natürlicher, ungezwungener und consequenter. *D. Red.*] *(Ann. de Ch. et de Ph. LXXII.* 1839. *Oct. p.* 184—214.)

Ueber milchsaures Eisenoxydul, von Buchner sen.

Noch ehe ihm die kürzlich mitgetheilte Darstellungsmethode von Louradour bekannt war, machte der Verf. einige Versuche über Darstellung des milchs. Eisenoxyduls, welche der Mittheilung nicht unwerth sind, wenn auch der Verf. selbst jetzt die Louradour'sche Methode schon darum für vorzüglicher hält, weil sie ein oxydfreies Präparat zu liefern scheint.

Saure Molken wurden mit frisch präcipitirtem und gut ausgewaschenem kohlensauren Eisenoxydul in Digestion gesetzt und dann abgedampft, in der Absicht, ein milchsaures Eisenoxyduloxyd zu erzeugen, welches ohne Zersetzung zur Trockne abgedampft und dann in Weingeist aufgelöst werden könnte, während das essigsaure Eisen, welches sich zugleich bilden musste, beim Abdampfen zur Trockne zersetzt und dann nicht mehr aufgelöst würde. Auch von dem Käsestoff und Milchzucker durfte man annehmen, dass diese Bestandtheile der sauren Molken beim Auflösen des milchsauren Eisenoxyduloxyds in Weingeist unauflöslich zurückbleiben würden. Diese Voraussetzung wurde allerdings theilweise, aber keineswegs ganz bestätigt, denn durch Ausziehen der mit kohlensaurem Eisenoxydul behandelten Masse mit Weingeist

und durch Abdampfen dieses filtrirten Auszugs bis zur Trockne erhielt man ein unreines milchsaures Eisenoxydul von gelbbrauner Farbe, welches das Lackmus röthete, vollkommen klar und leicht auflöslich war, mehr Oxyd als Oxydul zu enthalten schien, und an der Luft wieder weich, klebrig und extractartig wurde.

Reine Milchsäure mit etwas Wasser verdünnt und mit frisch präcipitirtem kohlensauren Eisenoxydul in Digestion gesetzt, lieferte so ziemlich dasselbe Resultat. Man erhielt nämlich ebenfalls ein völlig amorphes klares und sehr leicht in Wasser und Weingeist auflösliches Eisenoxyduloxydlactat von honiggelber Farbe und saurer Reaction, welches an der Luft nach einiger Zeit weich und klebrig wurde und durchaus keine Neigung zum Krystallisiren zu besitzen schien. Als man die wässrige Solution mit ätzendem Ammoniak völlig neutralisirte, erfolgte nach einiger Zeit eine sehr unbedeutende Trübung, welche sich nicht zu vermehren schien, selbst als noch mehr Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaction hinzugefügt wurde. Diese Solution gab durchs Filtriren und Abdampfen zur Trockne gleichfalls ein ganz klares honiggelbes amorphes Salz von säuerlicher Reaction, einem pikanten Eisengeschmack, welcher deutlich an eine eisenhaltige Kraftsuppe *(Consommé)* erinnerte. Leider hat auch dieses milchsaure Eisenammoniak die Eigenschaft, an der Luft bald wieder weich zu werden und Extract-Consistenz anzunehmen.

Reine Milchsäure mit etwas Wasser verdünnt, wurde mit Eisenfeilspänen in Digestion gesetzt, endlich zum Sieden erhitzt, und nachdem sich vom Eisen nichts mehr aufzulösen schien, filtrirt und durchs gelinde Abdampfen concentrirt. Da die Flüssigkeit obenauf gelb zu werden anfing, so wurde sie mit Alkohol vermischt, um zu sehen, ob sich nicht das Eisenoxydullactat fällen und das Oxydsalz durchs Auflösen davon trennen liesse. Es löste sich aber alles auf; man dampfte daher das Ganze im Sandbade wieder zur Trockne ab, und zerrieb das auf diese Weise erhaltene Eisenlactat zu Pulver. Dieses Präparat scheint zum Zwecke der medicinischen Anwendung nichts zu wünschen übrig zu lassen; es stellt nämlich ein grünlich gelblich weisses Pulver dar, welches an der Luft nicht zerfliesst, einen nicht unangenehmen Eisengeschmack besitzt und in Wasser so wie auch im wässrigen Weingeiste vollkommen löslich ist; die Solution reagirt schwach säuerlich; und neben dem Eisenoxydul scheint verhältnissmässig nur wenig Oxyd mit der Milchsäure verbunden zu sein.

B. ist nicht der Meinung, dass man für arzneiliche Zwecke nöthig habe, immer erst eine völlig reine Milchsäure darzustellen, um ein Präparat von stets gleicher Wirksamkeit zu erhalten, weil dadurch das Arzneimittel

auf eine unnütze Weise vertheuert würde und weil die wenigen Nebenbestandtheile, welche dabei bleiben können, gar keine nachtheilige Nebenwirkung haben; es kömmt dabei nur auf eine richtige Bestimmung der Dosen an, ungefähr wie beim *Extr. Mart. pom.*, wovon sich annehmen lässt, dass es, in zweckmässigen Gaben gereicht, dieselbe Wirksamkeit besitze, wie das reine äpfelsaure Eisenoxydoxydul, obgleich die Nebenbestandtheile im Eisenextracte im viel grössern Verhältnisse vorhanden sind, als es im milchsauren Eisen der Fall wäre, wenn man es nach folgender Methode bereiten würde.

Gewöhnliche saure Milch stelle man einige Tage in gelinde Wärme, bis man glaubt, dass der Milchzucker so weit wie möglich zu Milchsäure geworden ist. Die durchgeseihte Flüssigkeit dampft man dann in einer Porzellanschale zur Honigconsistenz ab und löst dann daraus die Milchsäure in Alkohol auf, um den noch vorhandenen Milchzucker, den Käsestoff und die in Alkohol unauflöslichen Salze nach dem Erkalten mittels des Filtrums abzuscheiden. Den Alkohol trenne man hierauf wieder durch Destillation aus einer Retorte von der Milchsäure, welche dann mit reinen Eisenfeilspänen ein paar Tage lang in Digestion gesetzt und endlich in einem eisernen Gefässe bei gelinder Wärme eingetrocknet wird, was ich für nöthig halte, um das essigsaure Eisen, welches sich zugleich gebildet hat, zu zersetzen. Die trockne Masse bringe man dann in einen Kolben und ziehe das milchsaure Eisen mit Wasser kochend aus, um aus der filtrirten Solution das Präparat trocken darzustellen. *(B. R. XXI. p.* 84—94.)

Erfahrungen über Darstellung einiger Extracte nach der Verdrängungsmethode, von Heumann.

Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der vom Verf. erhaltenen Resultate mit den von Zeller und Koch nach andern Methoden gewonnenen:

Name der Substanz.	Verdrängungs-Methode: 16 Unz. liefern Unzen:	Zeller durch Kochen oder Infundiren: 16 Unzen liefern Unzen Extract:	Koch d. Kochen oder Infundiren: 16 Unz. liefern Unzen Extract:	Bemerkungen.
Rad. Liquiritiae	5,00	4,0 — 5,08 — 6,33		Durch Infundiren, Zeller.
Rad. Graminis	7,25	2,28 — 3,0 — 3,5	4,0	Zeller durch Kochen. Koch Infundiren.
Nuc. Jugl. immat.	8,00		1,0	Koch, frische.
Cort. Salicis	4,00		5,3	Koch, durch Kochen.
Hb. Card. bened.	5,90	3,5 — 4,13 — 5,0	4,0 — 4,37	Infundiren.
Rad. Valerian.	4,00		3,2 — 4,0	Infundiren mit kaltem Wasser.
Hb. Marrubii	4,00		2,6 — 3,2	Infundiren.
Hb. Millefol.	5,50	2,5		Infundiren.
Hb. Millefol.	5,50	3,5		Kochen.
Hb. Cent. minor.	4,75	3,7 — 4,0 — 4,13	3,2	Infundiren.
Hb. Trifol. fibr.	5,75	4,0		Kochen.
Stipit. Dulcam.	4,60	3,6	1,6	Infundiren.
Stipit. Dulcam.	4,60	3,5 — 4,57 — 5,0		Kochen.
Flor. Chamom.	4,00	3,25 — 4,8 — 5,8	4,0	Zeller Kochen. Koch Infundiren.
Lign. Quassiae	1,00	1,0 — 1,125	0,5 — 1,0	Kochen.
Suc. Liquirit. ven.	13,33	9,0 — 9,8	4,0	
Cort. Cascarill.	1,00	2,7 — 2,36 — 3,0	0,69— 0,82	Kochen.
Rad. Colombo	3,5 trocken	3,25	2,66	
Rad. Enulae	6,45	7,66	5,0	Mit Alkohol und W. nach der *Ph. borussica.*
		10,0 durch zweimaliges Infund. mit Wasser.		
		9,0 durch Kochen mit Wasser.		

Wenn auch die in vorstehender Tabelle angeführten Zahlen keine constanten Werthe ausdrücken, so erlauben dieselben nichts desto weniger eine Vergleichung der durch die Verdrängungsmethode erhaltenen Resultate mit denen der Pharmacopöen. Es ist ersichtlich, dass bis auf wenige Ausnahmen der Vortheil auf Seite der ersteren steht, und dass dieselbe mit vollem Recht eine Stelle unter den chemisch-pharmaceutischen Operationen verdient.

Vergleichen wir z. B. die Menge des nach diesem Verfahren erhaltenen *Extract. Graminis*, so ergiebt sich ein Unterschied, der dem praktischen Apotheker nicht gleichgültig sein kann; aber auch in qualitativer Beziehung zeichnet sich dieses Präparat vor dem durch Auskochen erhaltenen aus. Das durch die Verdrängungsmethode erhaltene *Extract. Graminis* besitzt eine dunkel goldgelbe Farbe, einen rein süssen Geschmack und löst sich in W., ohne jenen Rückstand zu hinterlassen; das durch Kochen erhaltene dagegen hat eine mehr dunkelbraune Farbe, einen bitterlich süssen Geschmack und hinterlässt beim Auflösen in Wasser mehr oder weniger Extractabsatz. Es ist klar, dass bei diesem durch ein mehrstündiges Kochen ein Theil des Zuckers unter Mitwirknng der freien Säuren der Wurzel zersetzt worden ist. *(B. R. XXI. p.* 110—115.)

Ueber die Fähigkeit mancher Flüssigkeiten, die chemische Wirkung des zerstreuten Lichtes zu retardiren, von Malaguti.

Biot hat nachgewiesen, dass manche vollkommen durchsichtige feste Körper die Eigenschaft haben, die Färbung des Chlorsilberpapiers durch das zerstreute Licht in verschiedenem Grade aufzuhalten. Malaguti hat nun in dieser Beziehung auch mehrere flüssige Körper geprüft. Indem wir in Bezug auf die ausführliche Beschreibung der kaum etwas zu wünschen übrig lassenden Methode, die M. bei seinen Versuchen anwendete und welche sich auf Vergleichung der Zeiten gründet, innerhalb deren ein Chlorsilberpapier, auf welches das Licht frei einwirkte und ein anderes, durch welches das Licht nur durch eine Flüssigkeit hindurch einwirken konnte, ganz gleiche Nüancen mit einem gefärbten *Papier étalon* annahmen, auf das Original verweisen, theilen wir nur die Resultate mit, insofern sie, als mit dem Molecularzustande der Körper zusammenhängend, auch einst für die theoretische Chemie wichtig werden können. — Merkwürdig ist, dass destillirtes Wasser nach allen Versuchen eher etwas beschleunigend, als verlangsamend wirkt:

Bezeichnung der Flüssigkeit.	Retendationskraft, atmosphärische Luft = 1,0000.
Destillirtes Wasser	0,7643
Wasserhelle Salzsäure, spec. Gew. = 1,1907 bei + 20°	1,2344
Wasserhelle Salpeters., spec. Gew. = 1,335 bei + 17°	1,4872
Schwefelkohlenstoff, kochend bei 44°, sp. Gew. 1,26 bei + 18°	1,4964
Benzoylwasserstoff, farblos, kochend bei 208°, spec. Gew. 1,053 bei + 20°	2,0034
Copaivaöl, farblos, kochend bei 246°, spec. Gew. 0,886 bei + 17°	1,7044
Terpentinöl, farblos, kochend bei 154°, spec. Gew. 0,801 bei + 16°	1,7644
Citronenöl, farblos, kochend bei 172°,5, spec. Gew. 0,8399 bei + 20°	2,8258
Rosmarinöl, farblos, kochend bei 170—175°, spec. Gew. 0,8912 bei + 20°	3,0172
Lavendelöl, farblos, kochend bei 183—188°, spec. Gew. 0,880 bei + 17°	3,1405
Kreosot, kochend bei 204°, spec. Gew. 1,038 bei + 22°	3,9597

Gar keine retardirende Wirkung zeigten: absoluter Alkohol, Holzgeist, Aceton, holländ. Flüssigkeit, Chlorbenzoyl, Aether, Naphtha, Phosphorchlorür, Zinnchlorid, essigs. Methylen, benzoës. Methylen, Essigäther, Oxaläther, Schwefelsäurehydrat, Eisessig. Dagegen zeigen fast alle sauerstoffhaltige ätherische Oele ein sehr starkes Retardationsvermögen, so dass sich das letztere vorzugsweise stark bei solchen Körpern findet, von denen man noch nicht genau weiss, ob sie nicht Gemenge sind. Camphen und Copahuen konnten nicht geprüft werden.

Mit einigen Veränderungen des Apparates wurde es auch möglich, die fetten Oele und bei gewöhnlicher Temperatur feste Fette im flüssigen Zustande zu prüfen. Sie wirken im Allgemeinen retardirend; doch wirkt die erhöhte Temperatur störend auf die Versuche. Temperaturunterschiede von wenigen Graden hatten nie wesentlichen Einfluss auf die Versuche. Da aber feuchtes Chlorsilberpapier merklich schneller im Lichte gefärbt wird, als ganz trocknes, so haben Temperaturunterschiede von 37—38° einen reartdirenden Einfluss, indem die dem Papier anhängende Feuchtigkeit verdampft. — In weitern

Versuchen wird der Verf. auch den Einfluss der Dicke der Flüssigkeitsschichten in Betracht ziehen und auch untersuchen, ob die oben für Chlorsilberpapier gefundenen Verhältnisse dieselben bleiben, wenn man das Papier nur mit salpeters. Silber oder einer andern durch das Licht veränderlichen Substanz tränkt. (*Ann. de Ch. et de Phys. LXXII.* 1839. *Sept. p.* 1—27.)

Kleinere Mittheilungen.

Massenwirkung bei Volta'scher chemischer Zersetzung. Wenn man in einer Flüssigkeit zugleich salpetersaures Silber und salpeters. Kupfer auflöst und die Lösung dem galvanischen Strome aussetzt, so wird erst das Silber abgeschieden. Becquerel hat jedoch beobachtet, dass man durch allmälige Vermehrung des Kupfersalzes bei gleicher Menge des Silbersalzes endlich dahin kommt, dass auch Kupfer im Niederschlage erscheint, endlich sogar zu gleichen Aequivalenten mit dem Silber — eine offenbare Massenwirkung, die in dieser Beziehung noch nicht beobachtet wurde. (*l'Institut No.* 332.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Nachricht an die Herren Pharmaceuten.

Im Verlag des Unterzeichneten erscheint demnächst:

Lehrbuch der praktischen und theoretischen Pharmacie, mit besonderer Rücksicht für angehende Apotheker, Aerzte und Droguisten. 2 Bände. gr. 8. Velinpapier. Von *D. Clamor Marquart,* Königl. Preuss. Apotheker 1ster Classe, Vorsteher des pharmaceutischen Instituts zu Bonn.

Dieses Buch soll, wie schon der Titel angiebt, zunächst Anfängern der Pharmacie in die Hände gegeben werden, und seinen Zweck besonders dadurch erfüllen, dass es in bündiger Kürze alles enthält, was dem jungen Apotheker zu wissen Noth thut. Im Umfange wird es dem ehemals so geschätzten Lehrbuch von Hagen gleichen, aber natürlich streng wissenschaftlich bearbeitet dem gegenwärtigen Zustande der Pharmacie entsprechen. An gediegenen Werken über Pharmacie fehlt es nicht, aber sie sind entweder so voluminös und umfassend, dass sie sich nicht für den pharmaceutischen Lehrling, für den conditionirenden Gehülfen eignen, oder sie sind einseitig und umfassen nur das Gebiet der Chemie und

vernachlässigen das eigentlich Praktische u. s. w. Der Herr Verfasser ist praktischer ausübender Apotheker, dem Fache seit 20 Jahren angehörig, mit dem Standpunkte und den Fortschritten der Pharmacie bekannt, wie seine Schriften über Pharmacie beweisen, und weiss als Lehrer vieler junger Pharmaceuten, als Vorsteher einer pharmaceutischen Bildungsanstalt gewiss die Ansprüche zu würdigen, welche man an ein solches Buch machen kann. Die Bearbeitung ist druckfertig und wird bald der Beurtheilung des pharmaceutischen Publikums vorliegen, das vorläufig Kenntniss davon erhält. — Preis und übrige Bedingungen bei eleganter Ausstattung werden so gestellt, dass die Anschaffung desselben Jedem möglich ist.

Mainz, 24sten Mai 1840.

C. G. Kunze.

Bei Leopold Voss in Leipzig erschienen so eben:

Soubeiran, E., Anleitung zu Verfertigung künstlicher Mineralwasser und ähnlicher Compositionen. Aus dem Französischen übersetzt und durch Zusätze, so wie die Formeln der vorzüglichsten deutschen Mineralwässer vermehrt. Mit 1 Steindrucktafel. 8. geheft. 12 gr.

Ehrenberg, H., Ansichten über die Gräfenberger Wassercuren, begründet auf einen längern Aufenthalt daselbst. gr. 8. geheft. 18 gr.

Hoffmann & Eberhardt

in

Berlin

Jägerstrasse No. 42, *Ecke der Oberwallstrasse*

empfehlen hierdurch ihr vollständig assortirtes Magazin:

pharmaceutischer, chemischer und physikalischer Geräthschaften und Apparate; meteorologischer, mineralogischer, geognostischer, mathematischer, optischer u. medicinisch-chirurgischer Instrumente.

Sie übernehmen die vollständige Einrichtung und Erneuerung von Apotheken, von Laboratorien und physikalischen Cabinetten für Gymnasien, Real- und Gewerbeschulen und ähnlicher Institute. Ein genaues, 84 Seiten haltendes, Preisverzeichniss über sämmtliche Verkaufsartikel, die sie nur in der grössten Vollkommenheit anfertigen lassen, ist von ihnen unentgeldlich in Empfang zu nehmen. Sie werden darauf bedacht sein, jeden Auftrag, durch die sorgfältigste Ausführung und stets im Interesse der resp. Herren Besteller zu realisiren.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

13. Juni 1840. № 24.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Hess über Wärmeentwicklung bei chem. Verbindungen. — Liebig über Gährung, Fäulniss und Verwesung. — Nachweisung des Arsens in stark gefärbten Extractlösungen, von Elsner. — Wurzeln der Geranien und Geraniin, von Müller. — Nachweisung des Stickstoffgehalts in Pflanzentheilen, von Hansmann. — Harnstoffgehalt verschiedener Urine, nach Simon. Kl. Mitth. Methionsaurer Baryt. — *Resina Jalapae.*

Hess über Wärmeentwicklung bei chemischen Verbindungen.*

Hess hatte bereits früher einige Versuche bekannt gemacht, aus denen folgt: dass, wenn zwei Stoffe sich in mehreren Verhältnissen verbinden, die Mengen der zwischen jeder Verbindung entbundenen Wärme in einfachen Verhältnissen zu einander stehen; sie sind Multipla. Z. B. erhält man bei Verdünnung der Schwefels. folgende Wärmemengen:

$\dddot{S}$	+ Ḣ	310,4	8
Ḣ $\dddot{S}$	+ Ḣ	77,86	2
$Ḣ_2\dddot{S}$	+ Ḣ	38,9	1
$Ḣ_3\dddot{S}$	+ $Ḣ_3$	38,9	1
$Ḣ_6\dddot{S}$	+ $Ḣ_4$	38,9	1
		504,96	

* Eine ausführliche Abhandlung des Verf. über diesen Gegenstand ist zu erwarten. Wir glauben aber mit Hess, dass dieser Gegenstand für die Beurtheilung der Constitution chemischer Verbindungen und des Wesens der chem. Verbindung überhaupt sehr wichtig werden kann, und somit auch eine vorläufige Mittheilung verdient. Hess glaubt, es werde künftig vielleicht möglich werden, auch die Wärmemengen in die Formeln der Körper aufzunehmen, eine Idee, welche bekanntlich Meissner in seinem System der Chemie auf hypothetische Weise schon ausgeführt hat, indem er die Wärme (Aräon) mit Ar. bezeichnet und alle einfache Körper Aräoide nennt. Diese Idee ist auf die Annahme der stofflichen Natur der Wärme gegründet. Es fragt sich aber, ob die Beobachtungen von Hess allein auf diese Art erklärbar sind und ob nicht vielleicht die in anderer Beziehung die Wärmeerscheinungen so passend erklärende Undula-

Verfährt man wie bei den früheren Versuchen, und mischt jedesmal die Säure von der durch die Formel angegebenen Zusammensetzung mit einem Ueberschuss von Wasser, um alle Wärme zu entwickeln, so erhält man die Zahlen wie folgt:

$\dot{S}$	504,96	13
$\dot{H}\dot{S}$	194,56	5
$\dot{H}_3\dot{S}$	116,70	3
$\dot{H}_3\dot{S}$	77,8	2
$\dot{H}_6\dot{S}$	38,9	1

Weitere Versuche ergaben ein zweites Gesetz:

Kommt eine chemische Verbindung zu Stande, so ist die Menge der dabei frei gewordenen Wärme immer constant, die Verbindung mag unmittelbar vor sich gehen oder mittelbar, auf Umwegen und in verschiedenen Zeiträumen.

Wenn man nämlich Schwefelsäure von verschiedener Verdünnung mit einigen Basen sättigt, so erhält man für jede dieser Säuren verschiedene Wärmeentwickelungen, je verdünnter die Säure, desto geringer die Wärmeentwickelung. Wenn man nun zu der so erhaltenen Zahl diejenige Menge Wärme hinzu addirt, welche früher bei der Verbindung der Säure mit Wasser entbunden worden ist, so erhält man eine constante Zahl.

	Wärme, entbunden		
Säure.	durch Ammoniak,	durch Wasser.	Summe.
$\dot{H}\dot{S}$	595,8		595,8
$\dot{H}_2\dot{S}$	518,9	77,8	596,7
$\dot{H}_3\dot{S}$	480,5	116,7	597,2
$\dot{H}_6\dot{S}$	446,2	155,6	601,8
		Mittel	598,3.

	Wärme, entbunden		
Säure.	durch Kali.	durch Wasser.	Summe.
$\dot{H}\dot{S}$	597,2		597,2
$\dot{H}_2\dot{S}$	527,1	77,7	604,0
$\dot{H}_3\dot{S}$	483,4	116,7	600,1
$\dot{H}_6\dot{S}$	445,4	155,6	601,8
			601.

Ganz ähnliche Resultate sind auch erhalten worden für Natron und Kalk, so dass alle diese Basen mit Schwefelsäure dieselbe Menge Wärme entwickeln.

---

tionstheorie auch für die chemischen Beziehungen der Wärme eine Erklärung möglich mache, die über die Natur der chemischen Anziehung einiges Licht verbreiten könnte. *D. Red.*

Wendet man das erste Gesetz auf die von Dulong erhaltenen Zahlen an, so findet man durch eine ganz einfache Berechnung, dass bei der Verbrennung des Kohlenstoffes die Wärmemenge, welche das erste Atom Sauerstoff entwickelt, sich zur Wärmemenge, welche das zweite Atom entwickelt, wie 3 : 2 verhält, dass also, wenn im Hohofenprocess 2 Atome Sauerstoff aus der Luft sich mit 2 Atomen Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas verbinden, 6 Wärme entwickelt wird. Würden sie aber statt dessen ein Atom Kohlensäure bilden, so wäre die entwickelte Wärme nur 5. Ein ähnliches Verhalten folgt aus Dulong's Versuchen auch für das Kupferoxydul und für das Kupferoxyd. Man kann mit Recht die Frage aufwerfen, wenn Eisenoxyd mit Kohlenstoff gemengt ist, warum brennt es nicht fort, wenn es erst an einer Stelle erhitzt wird? Nehmen wir nun an, das Multiplum-Verhältniss sei für das Eisen das nämliche als für den Kohlenstoff, so leuchtet es ein, dass, wenn das Eisenoxyd aus 2 $\dot{Fe}$ + O besteht, die entwickelte Wärme für die beiden ersten Atome 3 + 3 = 6 ist und für das dritte 2, also im Ganzen 8. Da aber die drei Atome in Allem nur 9 entwickeln könnten, ist also nur noch $\frac{1}{9}$ der ganzen Wärme in der Verbindung disponibel enthalten, welches wahrscheinlich nicht mehr hinreichend sein mag, um die Temperatur zu unterhalten, welche die Zersetzung erheischt. Anders ist es bekanntlich mit dem Schiesspulver oder mit einer Mischung aus Kohle und Salpeter. Nehmen wir an, dass die einzelnen Atome Sauerstoff in der Salpetersäure Wärmemengen entwickeln, wie sie oben bei der Schwefelsäure angegeben sind. Es entwickelt z. B. das erste Atom 16, das zweite 8, das dritte 4, das vierte 2, das fünfte 1 Wärmestoff, so ist die ganze Menge der entwickelten Wärme 31, aber 5 × 16 sind 80. Wir sehen also, dass nur $\frac{3}{8}$ der ganzen Wärme entwickelt sind, $\frac{5}{8}$ aber noch in der Verbindung gebunden bleiben, und die grosse Wärmeentwicklung ist dann um so weniger mehr ein Räthsel, wenn man noch den Wärmestoff hinzurechnet, der dem Uebergewicht der Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerstoff entspricht. Man glaubt allgemein, dass, wenn $\ddot{Mn}$ durch $\dot{H}\,\ddot{S}$ wird, man $\dot{Mn}\,\ddot{S}$ u. O erhält. Das ist allerdings das Endresultat, aber gewiss nicht der Hergang, weil sonst von Anfang bis zu Ende des Processes eine gleiche Erwärmung hinreichen müsste. Dies ist aber nicht der Fall. Der Verf. fand, dass man aus 2 $\ddot{Mn}$ und 3 $\dot{H}\,\ddot{S}$ erhält $\ddot{Mn}\ddot{S}_3$ O und Wasser, d. h. erst entwickelt sich nur $\frac{1}{4}$ der ganzen Sauerstoffmenge, und ob zwar die Temperatur dieselbe bleibt, hört die Gasentwickelung gänzlich auf; steigert man die Temperatur bedeutend, so erhält man aus $\ddot{Mn}\,\ddot{S}_3$ + $\dot{H}$ noch O und $\dot{H}\,\ddot{S}$ und es bleibt 2 $\dot{Mn}\,\ddot{S}$. Der zweite Theil des Processes kann in gläsernen Retorten gar nicht zu Ende geführt werden, weil die Dilatation

der trocknen Masse den Boden sprengt. Ure hat gefunden*, bei Vergleichung der Wärmemenge, welche verschiedene Brennmaterialien liefern, dass die früheren gangbaren Methoden den Werth des Brennmaterials nach der Menge des zum Verbrennen verbrauchten Sauerstoffs zu ermitteln, unrichtig sei. Seine Beobachtung ist um so unbefangener, als ihm die richtige Deutung der Erscheinung unbekannt war. Er fand, dass wasserstoffreiche Steinkohlen weniger Wärme geben als wasserstoffarme und schreibt dies der Gasbildung zu, welche Wärme absorbire. Die endliche Verbrennung der Steinkohle liefert aber, abgerechnet den Stickstoff und die fremden Bestandtheile, immer nur Wasser und Kohlensäure. Die Frage ist also die, wie kommt es, dass weniger Wärme entbunden wird, als diesen Produkten entspricht? Abgerechnet den Antheil, der auf Rechnung des Sauerstoffes der Steinkohlen fällt, ist zu bemerken, dass ja der Kohlenstoff und Wasserstoff verbunden werden, dass keine Verbindung möglich ist, ohne dass eine gewisse Menge Wärmeatome durch den ponderabeln Stoff verdrängt würde, und dass die Verbindung schon früher einen Theil Wärme verloren hat, welchen sie abgeben musste; daraus folgt die einfache, für die Praxis aber wichtige Regel, dass ein zusammengesetztes Brennmaterial immer weniger Wärme geben muss, als dessen Elemente für sich genommen; Dulong's Versuche bestätigen dies auch. (*J. f. pr. Chem. XX. p.* 123—128.)

Liebig über Gährung, Fäulniss und Verwesung.

Indem wir in Bezug auf die speciellen Ausführungen in dieser umfänglichen Abhandlung des Verf. unsere Leser auf das Original verweisen, werden wir wenigstens versuchen, in möglichster Kürze den Gang der Betrachtungen vorzuführen.

Verbrennt ein Körper, der C und H enthält, so wird vorzugsweise zuerst H und dann erst C oxydirt — daher die Russbildung; in einer Verbindung von C und N wird aber erst C, höchst selten auch N oxydirt; kommt C mit einer Verbindung von H und O zusammen, so bildet sich vorzugsweise CO und CO_2 (Wasserzersetzung durch glühende Kohlen) und erst dann entstehen auch CH Verbindungen; kommt H mit C und N zusammen, so bildet sich vorzugsweise Ammoniak. — In einem organischen Körper sind also ausser der Verwandtschaft des zusammengesetzten Radikals zu einem andern einfachen oder zusammengesetzten Körper auch noch die eben aufgeführten einfachern Verwandtschaftsbestrebungen der Elemente thätig, letztere wirken der erstern entgegen (chemische Differenz nennt dies

---

* Polyt. Centralbl. 1840. S. 253.

der Verf.), daher die leichte Zersetzbarkeit und Metamorphosirbarkeit der organischen Körper — wachsend mit dem Wachsen der Zahl einfacher Atome in dem Verbindungsatom. Enthält ein organisches Atom nur zwei Elemente (Cyan), so kann eine Metamorphose (d. h. Verwandlung ohne Ausscheidung) nur so geschehen, dass mehre Atome niederer Ordnung zu einer solchen höheren Ordnung zusammentreten (Paracyan), oder dass umgekehrt ein complexes Atom in einfachere zerfällt. Je einfacher die Verbindungen, desto überwiegender ist die Verwandtschaft des Radikals, desto beständiger sind sie und von desto bestimmterem chemischen Charakter. — Alle Metamorphosen werden eingeleitet durch Störung des oben bezeichneten Gleichgewichts der entgegenstehenden Verwandtschaften, d. h. Vermehrung der chemischen Differenz. Diese kann geschehen 1) durch Cohäsionsveränderung durch Wärme; 2) durch Contakt eines nicht in Verbindung gehenden Körpers; 3) durch Hinzutreten der Elemente des Wassers oder 4) durch mehre dieser Ursachen zugleich. Der Effect ist entweder eine Symmorphose, d. h. Zusammentreten einfacherer Atome zu einem höhern (Cyan zu Paracyan, Cyansäure — Cyanursäure, Aldehyd — Metaldehyd, Cyan + Stickstoff — Mellon, Cyanwasserstoff + Cyaneisen — Eisenblausäure u. s. w.), oder eine Polymorphose, d. h. ein Zerfallen der complexen Verbindungen in mehrere einfache — gleicher oder verschiedener Zusammensetzung. — Werden stickstofffreie Körper durch Wärme zersetzt, so theilt sich entweder C in H und O, es entsteht CO oder CO_2 und eine Kohlenwasserstoffverbindung (Essigs. in Kohlens. und Aceton etc.) oder es entsteht HO und eine Verbindung, die allen Kohlenstoff enthält (Brenzsäuren; ameisens. Ammoniak in Blaus. und Wasser etc. oder es wird HO und CO_2 gebildet, C abgeschieden u. s. w.) Alle Phänomene der trocknen Destillation gehören unter diese verschiedenen Kapitel; die trockne Destillation ist eine innerliche Verbrennung von Kohlenstoff und Wasserstoff durch Sauerstoff und Ordnung der übrigen Elemente zu neuen, sehr verschiedenartigen, ihrer Natur nach in der Regel von ihrer Fähigkeit, Gasform anzunehmen, abhängigen Verbindungen. Tritt bei der Erhitzung noch Wasser hinzu, so werden dessen Elemente assimilirt (Rohrzucker und Stärke + Wasser — Traubenzucker; Oxamid + Wasser — C_2 O_3 und eine wasserstoffhaltige Stickstoffverbindung u. s. w.); dabei kann statt der erhöhten Temp. chemische Verwandtschaft eines Körpers eintreten, der mit dem neuen Produkt sich nicht gerade zu verbinden braucht (Traubenzuckerbildung durch verd. Säuren; Meconsäure + Salzsäure — Komensäure und Kohlensäure; Asparagin und Oxamid mit Säuren u. s. w.). Je complexer das organische Atom, desto mehr variiren die Produkte nach Temperatur, Concentration des einwirkenden Körpers u. s. w.; die Mannigfaltigkeit der Zersetzungsprodukte lässt am

sichersten die complexe Zusammensetzung eines organischen Atoms beurtheilen; je sauerstoffreicher ein organisches Atom, desto leichter wird es zerlegt und umgekehrt. — Bei vielen Körpern reichen schon die schwächsten Gleichgewichtsstörungen zur Zersetzung hin; in der anorganischen Chemie giebt es mehrere Körper, welche schon durch oft sehr unbedeutende mechanische Einwirkungen zerfallen — welche Erscheinung zu erklären die Annahme einer besondern katalytischen Kraft gar nicht nöthig ist. — Diesen unbedeutend scheinenden Einwirkungen reiht sich nun auch der Umstand an, dass ein in chemischer Thätigkeit befindlicher Körper auch in andern ihn berührenden Körpern ähnliche Thätigkeit hervorzurufen im Stande ist; was sich am besten mit der Entzündung durch einen brennenden Körper vergleichen lässt. Schon in der anorganischen Chemie giebt es viele Belege hierzu: Platin mit Silber legirt löst sich in Salpetersäure; Silberoxyd zerlegt Wasserstoffhyperoxyd, giebt aber dabei selbst seinen Sauerstoff ab; Stickstoff, mit Wasser gemengt, verbrennt zu Salpetersäure; Kupfer mit Zink legirt löst sich in verd. Schwefelsäure; feuchte Dammerde absorbirt bekanntlich Sauerstoff und entwickelt Kohlensäure, sie absorbirt aber nach Saussure auch Knallgas und leitet die Wasserbildung ein. In der organischen Chemie gehören nun hierher alle Erscheinungen der Gährung und Fäulniss. Ueber die hier zu unterscheidenden verschiedenen Processe stellt L. folgende Begriffe fest:

Unter Verwesung (Eremacausie von ἠρέμα allmälig und καῦσις Verbrennen) begreift man im Allgemeinen die Veränderungen, welche organische Materien bei gewöhnlicher oder in einer die gewöhnliche etwas übersteigenden Temperatur erfahren. Diese Veränderungen finden nur statt in befeuchtetem Zustande, sie hören bei dem Gefrierpunkte des Wassers auf, sie stellen sich bei Abschluss des Sauerstoffs nicht ein. Wird bei einem in Verwesung begriffenen Körper der Zutritt der Luft durch Wasser abgeschlossen, so geht er in Fäulniss über. Die Verwesung ist eine Verbrennung in niederer Temperatur, in welcher die Elemente der Substanz, je nach ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff, ungleichen Antheil nehmen. Die Fäulniss ist eine Verwesung, in welcher der Sauerstoff der Atmosphäre keinen Antheil nimmt, es ist eine Verbrennung von einem oder mehreren Elementen der Substanz, auf Kosten des in der Materie selbst enthaltenen Sauerstoffs, oder des Sauerstoffs des Wassers, oder auf Kosten beider zugleich. Bei gehindertem Zutritt des Sauerstoffs und bei Mangel von Wasser tritt Fäulniss und Verwesung gleichzeitig ein, diesen Zersetzungsprocess nennt man Vermoderung (Aposepsie). Mit Gährung (Fermentatio) bezeichnet man die Fäulniss von vegetabilischen Substanzen, welche bei diesem Zersetzungsprocess keinen, oder keinen unangenehmen Geruch verbreiten.

Nach dem bekannten Verhalten der Elemente organischer Körper muss als Grundsatz angenommen werden, dass in einem aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten verwesenden Körper ein Theil oder aller Wasserstoff sich als der verbrennlichste Bestandtheil zuerst und ausschliesslich mit dem einwirkenden Sauerstoff verbindet und damit Wasser bildet, der Sauerstoff der Substanz bleibt mit den übrigen Elementen entweder zu einem oder mehreren an Wasserstoff ärmeren Oxyde vereinigt, oder er verbindet sich mit einem Theil des Kohlenstoffs der Materie zu Kohlensäure, die sich von den übrigen Elementen trennt. — Der Kohlenstoff der Substanz geht allein und direct nicht eher eine Verbindung mit dem einwirkenden Sauerstoff ein, als bis aller damit verbundene Wasserstoff in Wasser verwandelt ist. — Eine Substitution des Wasserstoffs durch ein Aequivalent Sauerstoff findet in der Verwesung nicht statt. — Wird bei dem Acte der Verwesung mehr Sauerstoff aufgenommen, als der Menge des in Wasser verwandelten Wasserstoffs entspricht, so ist ein wasserstoffärmeres Oxyd entstanden, was die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff aufzunehmen und eine höhere Oxydationsstufe zu bilden.

Diese Regeln sind abgeleitet von den zwei Verwesungsprocessen, welche ausschliesslich studirt sind; von der Essigsäurebildung aus Alkohol und der Humusbildung aus verwesenden Vegetabilien.

In der Verwesung des Alkohols werden durch den einwirkenden Sauerstoff zwei Aequivalente Wasserstoff hinweggenommen und in Wasser verwandelt, es bleibt ein an Wasserstoff ärmeres Oxyd, der Aldehyd, welcher allen Sauerstoff des Alkohols enthält. Bei weiterer Einwirkung des Sauerstoffs nimmt der Aldehyd zwei Aequivalente Sauerstoff auf und verwandelt sich in Essigsäure.

In der Verwesung des Holzes wird für jedes Volumen des aufgenommenen Sauerstoffs ein Vol. Kohlensäure abgeschieden. Wäre die Kohlensäurebildung in diesem Process eine Folge der directen Oxydation des Kohlenstoffs, so müsste eine Materie zurückbleiben, von grösserem Wasserstoff- und geringerem Kohlenstoffgehalt. Es bleibt aber eine Substanz zurück, welche die Elemente des Wassers und mehr Kohlenstoff enthält, als der Körper, aus dem sie sich gebildet hat. Es ist demnach gewiss, dass der aufgenommene Sauerstoff an den Wasserstoff getreten ist, während die Kohlensäure von der Holzfaser herrührt.

Das erste Produkt der Verwesung ist Humus, das letzte der Moder. Der Moder ist Kohle, welche in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser, den Hauptbestandtheil des Torfs und der Braunkohle ausmacht. Reiner Moder, so wie er in dem Torf und der Braunkohle enthalten ist, hat eben so wenig Einfluss auf die Ernährung und

das Wachsthum der Pflanzen als wie feinzertheilte Holzkohle oder Kienruss. Jede Beurtheilung der Güte des Bodens aus der Menge der in Kali löslichen Materien wird damit unzuverlässig und ungenau.

Fäulniss entsteht in Folge einer Störung des Gleichgewichts in den Anziehungen der Elemente eines complexen organischen Atoms. Sie erfolgt nur bei Gegenwart von Wasser, dessen Elemente meistens Antheil an dieser Umsetzung nehmen. Der einzige Unterschied zwischen der trocknen Destillation und der Fäulniss beruht darauf, dass der Einfluss, den die Flüchtigkeit oder Feuerbeständigkeit der Produkte auf ihre Bildung ausübt, bei der Fäulniss hinwegfällt, so dass mithin beide nur in denjenigen Fällen vollkommen mit einander vergleichbar sind, wo aller Kohlenstoff Antheil an der Metamorphose nimmt.

Ein in Verwesung begriffener Körper fault, wenn die Luft abgeschlossen wird, ein in Fäulniss begriffener nimmt an der Luft Sauerstoff auf, er verwest. Alle antiseptischen Materien verhindern die Verwesung, alle die Verwesung aufhebende Substanzen (Sublimat, Holzkohle) verhindern die Fäulniss.

Feuchte vegetabilische Materien verwesen an der Luft, sie nehmen Sauerstoff auf, der sich mit ihrem Wasserstoff verbindet, der Sauerstoff der Substanz vereinigt sich mit einem Theil ihres Kohlenstoffs zu Kohlensäure, die sich als Gas entbindet. In einer Atmosphäre von Wasserstoffgas hört die Verwesung dieser Materien auf, sie gehen in Fäulniss über, eben so wie in der Luft entwickeln sie Kohlensäure. Pflanzenfaser, welche unter Wasser fault, entwickelt Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas.

Die meisten Braunkohlenarten und Torf, welche Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss wie im Wasser enthalten, sind unzweifelhaft entstanden in Folge der Vermoderung der Holzfaser; durch Verwesung trennte sich aller oder ein Theil des Wasserstoffs, durch Fäulniss der Sauerstoff derselben, von den Elementen des Holzes. Denkt man sich die letztere Metamorphose in einer etwas höheren Temperatur und unter einem hohen Drucke vor sich gehend, so müssten auf der einen Seite ungeheure Massen von Kohlensäure*, und auf der andern Ablagerungen von Kohlenstoff entstehen, die einen Theil des Wasserstoffs der Substanz enthalten.

In animalischen Materien geht die Metamorphose der Fäulniss leichter von statten, als in vegetabilischen, theils weil die chemische Differenz ihrer Bestandtheile grösser ist, theils weil sie die Atome der vegetabilischen an Zusammengesetztheit bei weitem übertreffen. Die grössere chemische Differenz liegt in der Verwandtschaft des Kohlenstoffs oder des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs zum Sauerstoff einerseits und der einseitigen Verwandtschaft,

---

* Säuerlinge in der Nähe von Braunkohlenlagern.

welche der Stickstoff zum Wasserstoff besitzt. Cyan giebt durch Fäulniss mit Wasser bei gewöhnlicher Temp. Kleesäure und Ammoniak, Blausäure giebt Ameisensäure und Ammoniak, Cyansäurehydrat Kohlensäure und Ammoniak u. s. w. Aehnlich bildet sich Harnstoff aus cyans. Ammoniak und Dumas hat demselben sehr richtig eine Formel gegeben, worin aller Kohlenstoff mit Sauerstoff, aller Wasserstoff mit Stickstoff verbunden ist; auch die Umsetzung von Cyansäurehydrat in Cyamelid gehört hierher. — Nur stickstoffige Körper gehen von selbst bei gewöhnlicher Temp. unter Concurrenz von Luft und Wasser in Verwesung und dann in Fäulniss über. Stickstofffreie Körper gehen aber in Fäulniss über, sobald sie mit einem faulenden Körper in Berührung kommen — eine Wirkung der zuletzt erwähnten Zersetzungsursachen. Ferment ist ein solcher faulender stickstoffiger Körper, es verwandelt den Sauerstoff der umgebenden Luft in Kohlensäure, und entwickelt noch Kohlensäure aus seiner eignen Masse (Colin), unter Wasser fährt es fort, Kohlensäure, nach einigen Tagen übelriechende Gasarten, zu entwickeln (Thenard), und ist zuletzt in eine dem alten Käse ähnliche Masse verwandelt (Proust); seine Fähigkeit, Gährung zu erregen, ist mit der Vollendung dieser Fäulniss verschwunden. Zur Erhaltung der Eigenschaften des Ferments ist die Gegenwart des Wassers eine Bedingung, schon durch blosses Auspressen wird seine Eigenschaft Gährung zu bewirken verringert, durch Austrocknen wird sie vernichtet; sie wird vernichtet durch Siedhitze, Alkohol, Kochsalz, ein Uebermass von Zucker, Quecksilberoxyd, Sublimat, Holzessig, schweflige Säure, salpeters. Silberoxyd, ätherische Oele, durch alle Substanzen mithin, welche der Fäulniss entgegenwirken. Der unlösliche Körper, den man Ferment nennt, bewirkt die Gährung nicht. Wenn man Bier oder Weinhefe mit ausgekochtem kalten destillirten Wasser sorgfältig auswäscht, mit der Vorsicht, dass die Materie stets mit Wasser bedeckt ist, so bringt der Rückstand die Gährung in Zuckerwasser nicht mehr hervor. Diese Fähigkeit hat aber nun das Waschwasser erhalten, es verliert sie aber im Verlauf von wenigen Stunden, wenn es der Luft ausgesetzt wird.

Die Fähigkeit, welche der im Wasser lösliche Theil der Hefe besitzt, Gährung hervorzubringen, beruht nicht auf einer Wirkung durch den Contact; die Hefe verliert ihre Gährungskraft augenblicklich durch Berührung mit Alkohol, ohne dass sie der letztere erhalten hatte. Ein heisser, klarer, wässriger Aufguss von Ferment, mit Zuckerwasser in einem verschlossenen Gefässe zusammengebracht, bringt keine Gährung hervor; sie wird durch den aufgelösten Theil bewirkt, in Folge einer Zersetzung, die er selbst erleidet; wenn nämlich der heisse Aufguss an der Luft erkaltet und einige Stunden damit in Be-

rührung gelassen wird, so bringt er in Zuckerwasser eine lebhafte Gährung hervor (Colin), ohne zuvor der Luft ausgesetzt gewesen zu sein, tritt keine Gährung ein (Colin). Bei dem Contact mit der Luft erfolgt eine Absorption des Sauerstoffs, der Aufguss enthält nach einigen Stunden eine bemerkliche Menge Kohlensäure.

Der Zucker enthält weder fertig gebildete Kohlensäure noch Alkohol oder Aether, noch irgend eins der andern zahlreichen Produkte, die in Folge der Einwirkung fremder Agentien entstehen. Sein Verhalten charakterisirt ihn als ein complexes organisches Atom, sein Zerfallen in Alkohol und Kohlensäure geschieht in Folge einer Umsetzung seiner Elemente. Bei der Gährung des Zuckers nehmen, wie aus der Menge der erhaltenen Produkte hervorgeht, die Elemente des Ferments nicht den allergeringsten Antheil. Während der Gährung des Zuckers hat das Ferment eine nicht minder merkliche Veränderung erlitten, seine Quantität hat abgenommen; wird der unauflösliche Theil desselben, der nach vollendeter Gährung zurückbleibt, benutzt, um in frischem Zuckerwasser Gährung aufs neue hervorzubringen, so nimmt seine Quantität bei dieser zweiten Action wieder ab. Der unauflösliche Rückstand, welcher nach dieser zweiten Gährung übrig bleibt, besitzt auf frisches Zuckerwasser keine Wirkung mehr.

Das Ferment ist also ein in Zersetzung, in Fäulniss begriffener Körper, seine Fähigkeit erhält es durch Berührung mit dem Sauerstoff, durch Verwesung; das unauflösliche Ferment, welches durch Waschen mit luftfreiem Wasser, seine Eigenschaften eingebüsst hat, erhält sie wieder, wenn man es faulen lässt (Colin).

Eine gewisse Menge Ferment ist erforderlich, um eine Portion Zucker in Gährung zu bringen, aber seine Wirkung ist keine Massenwirkung, sondern sein Einfluss beschränkt sich lediglich auf sein Vorhandensein bis zu dem Zeitpunkte hin, wo das letzte Atom Zucker sich zersetzt hat. Das Ferment als Erreger der Gährung existirt mithin nicht, der unlösliche Theil besitzt diese Eigenschaft nicht, dem aufgelösten Theil, der durch seine Zersetzung entsteht, geht sie ebenfalls ab. Beide Materien erregen aber Gährung von dem Augenblicke an, wo sie durch den Einfluss der Luft und des W. eine Veränderung erleiden, deren letztes Resultat ihre eigene Zerstörung ist, es ist mithin kein eigenthümlicher Körper, kein Stoff oder Materie, welche Zersetzung bewirkt, sondern diese sind nur Träger einer Thätigkeit, die sich über die Sphäre des in Zersetzung begriffenen Körpers hinaus erstreckt.

Nicht minder interessant sind die Fälle, wo sich zwei Körper neben einander zersetzen, aber so, dass die Bestandtheile beider gegenseitig auf einander einwirken. Hierher gehört die Gährung der Pflanzensäfte, welche

neben stickstoffhaltigen Substanzen Zucker enthalten, wenn diese bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 35—40° sich selbst überlassen werden, so stellt sich eine lebhafte Gasentwicklung ein, der Rohrzucker geht in Traubenzucker über, es entwickelt sich kohlensaures Gas in Menge, neben Kohlenwasserstoff und Wasserstoffgas, welche beide Gase ich übrigens nicht bemerkt habe; die Flüssigkeit enthält nach vollendeter Zersetzung eine reichliche Menge Milchsäure und Mannit, und man findet darin nicht entfernt das Aequivalent Alkohol, was der vorhandene Zucker hätte liefern müssen. Milchsäure und Mannit enthalten beide keinen Stickstoff, sie sind unzweifelhaft entstanden durch Zersetzung des Zuckers, aber in Folge einer Metamorphose, welche in ihren Resultaten durchaus verschieden ist von der gewöhnlichen Gährung. Die Entwicklung von Wasserstoff beweist, im Fall sie weitere Beobachtungen bestätigen, dass eine Zersetzung von Wasser vor sich gegangen ist, allein dieses Wasser enthielt Zucker, einen Körper, welcher Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss wie im Wasser enthält, ein organisches Oxyd, von dem man Grund hat zu glauben, dass es seinen Sauerstoff mindestens nicht schwieriger abgiebt, als das Wasser.

In den stickstoffhaltigen Bestandtheilen enthalten der Honig, Traubensaft und andere Pflanzensäfte alle Bedingungen zur Fäulniss, aber die Berührung mit Sauerstoffgas, mit Luft, d. h. eine anfangende Verwesung ist hierbei eine Bedingung, ohne welche die Zersetzung nicht beginnt. Die Beobachtung lehrt nun, dass mit der Absorption einer kleinen Menge Sauerstoffgas der Pflanzensaft sich trübt und die Zersetzung ihren Anfang nimmt, die Flüssigkeit sättigt sich mit Kohlensäure, und von dem Augenblick an, wo dieses Gas nicht mehr aufgenommen wird, stellt sich eine Gasentwickelung ein. Diese Periode der Metamorphose muss wesentlich getrennt von der nun folgenden betrachtet werden, denn von diesem Zeitpunkte an kann der Zutritt des Sauerstoffs abgeschlossen werden, ohne dass damit die Gährung aufhört. Mit der eingetretenen Ruhe ist in der Flüss. der Zucker verschwunden, alle oder der grösste Theil der aufgelöst vorhandenen stickstoffhaltigen Materien findet sich als Hefe oder Ferment in unauflöslichem Zustande wieder. Diese Materie ist entstanden in Folge einer Veränderung, welche die aufgelösten stickstoffhaltigen Materien, die man als Pflanzenleim oder Eiweiss kennt, für sich nicht erleiden. Wenn man sie, wie es gewöhnlich geschieht, als in Folge einer Oxydation oder Verwesung entstanden betrachtet, so muss der Sauerstoff, der zu ihrer Bildung nöthig war, von den Elementen des Zuckers oder des Wassers genommen worden sein. Sie bilden sich, wie bemerkt, wenn die Gährung begonnen hat, auch bei völligem Abschluss der Luft.

Hieraus müssen jedenfalls an Wasserstoff reichere oder an Sauerstoff

ärmere Produkte entstehen, die sich in der Flüssigkeit oder den Niederschlägen vorfinden. Oenanthsäure, Kartoffel- und Getreidefuselöl sind offenbar Produkte der Gährung, erzeugt und gebildet durch die Mitwirkung fremder Materien.

Die Gährung des Zuckers in Berührung mit Ferment ist mithin wesentlich verschieden, von der Gährung eines Pflanzensaftes oder der Bierwürze; bei der ersteren verschwindet das Ferment mit dem Zucker, bei der andern wird es neben oder in der Metamorphose gebildet, welche der Zucker erleidet.

Die bei der Gährung beobachteten Vegetationen hält der Verf. für Täuschung. Infusorien können sich sehr wohl in gährenden und faulenden Substanzen entwickeln, aber sie sind nicht Ursache dieser Processe; sie entstehen nicht, wenn die Luft abgeschlossen wird; diese ganze Ansicht zerfällt in sich selbst, wenn man erwägt, dass mit dem Verschwinden des faulenden Körpers die Thiere sterben, dass nach ihrem Tode eine Ursache vorhanden sein muss, welche die Vernichtung ihres Organismus herbeiführt, welche die Bestandtheile ihrer Muskeln und Organe bestimmt, sich zu festen und gasförmigen neuen Produkten umzusetzen. Diese Ursache ist dann doch zuletzt ein chemischer Process. *(Annal. der Pharm. XXX. p. 250—287.)*

Nachweisung des Arsens in stark gefärbten Extractlösungen, von Elsner.

Um das in diesen Fällen zu vorläufiger Entfärbung der Flüssigkeit zweckmässigste Verfahren zu ermitteln, machte sich der Verf. eine sehr concentrirte, völlig undurchsichtige dunkelbraune Lösung von Süssholzextract in Wasser, setzte zu dieser Flüssigkeit ein gleiches Maas Milch hinzu, säuerte mit etwas Essigsäure an und erwärmte, wodurch zwar die über dem käsigen Niederschlage stehende Flüssigkeit völlig klar und durchsichtig wurde, allein sich noch braun gefärbt zeigte. Ein wiederholter Zusatz von Milch und Säure zu der vom Käse abfiltrirten Flüssigkeit brachte keine weitere Entfärbung hervor; eben so verhielt es sich, als ausgeglühte Kohle mit der zwar klaren, aber doch noch braun gefärbten Flüssigkeit mehrere Stunden lang bei Digestionswärme in Berührung gelassen wurde.

Beide Mittel, die Flüssigkeit zu entfärben, gaben demnach kein günstiges Resultat; dagegen führte nachstehende Methode leicht zum Ziel. Es ist dieses nämlich die von Wackenroder empfohlene gleichzeitige Anwendung des Chlorkalks mit Salzsäure. Man hat nur nöthig, die Extractlösung in einem Becherglase mit etwas Chlorkalk und reiner Salzsäure zu versetzen

und, mit einer Glasplatte bedeckt, in ein Sandbad zu stellen; nach einigen Minuten ist die Flüssigkeit völlig entfärbt und geht wasserklar durch das Filter. Das Filtrat dampft man ein, bis alles freie Chlor entwichen ist, verdünnt mit destillirtem Wasser und reagirt nun mit Schwefelwasserstoffgas nach den bekannten Gesetzen auf einen möglichen Metallgehalt. War Silbersalz in der Extractlösung gewesen, so findet sich solches als Hornsilber auf dem Filter und kann auf die bekannte Weise leicht nachgewiesen werden. Der gewöhnliche, vorher aber auf seinen Metallgehalt geprüfte Chlorkalk ist vollkommen zu dem Versuch brauchbar. Will man nicht Salzsäure nehmen, so gelingt der Versuch auch, wenn man concentrirten Essig statt jener anwendet. *(J. f. pr. Ch. XX. p.* 115 — 117.)

Ueber die Wurzeln der Geranien und Geraniin, von Müller.

Die Wurzeln der deutschen Geranien enthalten nach dem Verf. neben Balsamharz, Schleimzucker, Stärke und andern gewöhnlichen Pflanzenbestandtheilen auch durchgängig Gerbstoff und einen eigenthümlichen Bitterstoff, Geraniin. Für Darstellung des letztern empfiehlt der Verf. folgendes Verfahren:

1 Pfund (à 16 Unzen) fein gepulverte Wurzeln werden so lange mit gewöhnlichem Alkohol behandelt, bis derselbe völlig ungefärbt abfliesst. Die gesammelten Tincturen haben eine schön dunkelbraunrothe Farbe, einen äusserst zusammenziehenden, hintennach bittern Geschmack und wird darin durch Reagentien ein bedeutender Gerbstoffgehalt angezeigt. Diese Tincturen unterwirft man der Destillation, und sobald man die Hälfte des angewandten Weingeistes wieder erhalten, unterbricht man die Destillation, bringt die in der Blase jetzt intensiver gefärbte, jedoch völlig klare Flüssigkeit in eine Porcellanschale und setzt so lange Kalkhydrat zu, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit durch die erforderlichen Reagentien kein Gerbstoff mehr angezeigt wird. Hierauf entfernt man durch Filtration den Kalkniederschlag und erhält dann eine hellgelbe sehr bitter schmeckende Flüssigkeit, welche man gelinde verdunstet, wobei sich nach und nach etwas Harz an den Wänden der Abrauchschale ablagert, welches man zu trennen sucht. Nach völliger Verdunstung erhält man eine honiggelbe, durchscheinende Masse von sehr bitterm Geschmack, welche indess sehr hygroskopisch ist und nicht trocken erhalten werden kann. Dieser Bitterstoff löst sich in Wasser, so wie in Weingeist auf, nicht aber in Aether und absolutem Alkohol, schmilzt im Feuer gleich einer wachsartigen Materie, wird durch Salpetersäure tief gelblichbraun und nach und nach zersetzt. Concentrirte farblose Schwefelsäure wird von dem-

selben zuerst schwach röthlich gefärbt, nach fernerer stärkerer Einwirkung dunkel purpurroth. Alkalien und Metallsalze zeigen keine besondere Reactionen damit.

100 Th. Wurzeln enthalten:

	Gerbstoff	Geraniin
Geranium pratense	44,8	5,5
— *palustre*	36,5	4,6
— *robertianum*	35,3	4,5
— *sanguineum*	29,5	3,0
— *sylvaticum*	26,4	2,5
— *malvaefolium*	19,6	1,4

(Arch. der Pharm. XXII. S. 29 — 32.)

Nachweisung des Stickstoffgehalts in Pflanzentheilen, von Hansmann.

In einer etwa $\frac{1}{4}$ Zoll weiten, $2\frac{1}{2}$ Zoll langen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre werden 5 bis 10 Gran der zu untersuchenden Substanz der Flamme einer Weingeistlampe ausgesetzt, bis keine gasförmige Produkte mehr daraus hervorgehen, jedoch dabei die Röhre so nach Vorne geneigt erhalten, dass die gebildeten flüssigen Produkte nicht zu der glühenden Substanz zurück fliessen können und die Röhren zersprengen, sondern sich bei der geringen Neigung der Röhre im vorderen Theile derselben sammeln und auf einer kleinen darunter gehaltenen Glastafel auffangen lassen. In die wenigen Tropfen der erhaltenen brenzlichen Säure auf der Glastafel bringt man am besten ein kleines Stück Aetzkali (doch kann auch kohlens. Kali oder trocknes kohlens. Natron dazu dienen), und hält gleich einen schon vorher mit Essigsäure benetzten Glasstab darüber, worauf man an den niedersinkenden Nebeln das Ammoniak erkennen wird. Ist der Ammoniakgehalt im zu untersuchenden Pflanzentheile sehr gering, so legt man am besten ein kleines Stück Aetzkali nahe an die brenzliche Essigsäure auf der Glasplatte und lässt diese erst durch Neigung der Platte an das Kali fliessen, wenn schon der mit Säure benetzte Glasstab darüber gehalten ist. — Lässt man die brenzliche Essigsäure in eine kurze, etwa einen Zoll lange, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre fallen, giebt etwas Aetzkali dazu und bringt einen feuchten Streifen Curcumapapier in die Röhre, so wird auch dieses gebräunt, wenn der Stickstoffgehalt einigermassen bedeutend ist oder etwas mehr der zu untersuchenden Substanz der trocknen Destillation unterworfen wird. Es gelang nach dieser Methode in mehrern Pflanzentheilen, wie *Cort. Angusturae, Cascarillae, Hippocastani, Quercus, Lign. Guajaci,*

Rad. Arnicae, *Calami*, *Curcumae*, *Irid. florent. Ononidis* und *Ramalina fraxinea*, deren Analysen keine stickstoffhaltigen Bestandtheile ergeben haben, den Stickstoff nachzuweisen. *(Arch. d. Pharm. XXII. p. 33—35.)*

Harnstoffgehalt verschiedener Urine, nach J. F. Simon.

Für die nachverzeichneten Harnstoffbestimmungen wurde folgende annähernde Methode benutzt:

10 Grm. Harn werden im Wasserbade zur starken Syrupsconsistenz abgedampft, mit etwa 15 Grm. absolutem Alkohol übergossen, filtrirt und das Filtrum mit Alkohol ausgesüsst. Die Filtrate werden im Wasserbade wieder zur starken Syrupsconsistenz verdampft, und dem Rückstande einige Tropfen destillirtes Wasser zugefügt, worin er sich lösen muss. Alsdann wird die Schale in möglichst kaltes W. oder in eine Eismischung gestellt, und mit so viel Salpetersäure versetzt, dass, nachdem sich der salpetersaure Harnstoff gebildet, einige Tropfen Flüssigkeit darüber stehen. Man bringt den salpetersauren Harnstoff auf ein Filter von Josephspapier (das für alle Untersuchungen von bestimmter Grösse ist, damit sein Gewicht, indem ein gleich grosses Filter auf die andere Schale gelegt wird, sich aufhebt), lässt, was durchfliesst, abtröpfeln und entfernt die übrige Feuchtigkeit durch behutsames Drücken in dickem Löschpapier. Wird dieses gar nicht mehr feucht, so wird der salpetersaure Harnstoff nebst Filter bei einer Wärme von 30—40° R. getrocknet und dann gewogen.

100 Grm. Harn enthielten salpetersauren Harnstoff:

1) Von einem $3\frac{1}{2}$jährigen Kinde im Fieberparoxysmus: 2,625 Grm.
2) Von demselben Kinde ausser dem Paroxysmus: 2,175.
3) Von demselben Kinde, 24 St. vor dem Tode: 4,200.
4) Von der gesunden Schwester, $4\frac{1}{2}$ Jahr alt: 1,900.
5) Von einem 20jähr. Mädchen, das an Brightscher Krankheit leidet: Eiweiss 0,450, salpeters. Harnstoff 1,200.
6) Von demselben Mädchen, 8 Tage später: Eiweiss 0,250, salpeters. Harnstoff 0,800.
7) Harn eines 25jähr. gesunden Mannes von guter Ernährung: 2,100.
8) Harn von einem gesunden 28jähr. Manne mit guter Ernährung: 2,900.
9) Harn von einem gesunden 26jähr. Manne mit guter Ernährung: 2,700.
10) Harn von einem gesunden 30jähr. Manne, der sich gut ernährt: 3,000.
11) Harn von einem gesunden 28jährigen Manne, der sich nicht gut ernährt: 3,100.
12) Harn eines 32jähr. gesunden Mannes, der sich nicht gut ernährt: 2,700.
13) Harn von demselben: 2,800.

14) Harn von demselben, am Morgen gelassen, nachdem 24 St. gefastet worden: 1,300.

15) Die Gesammtmasse in 24 Stunden gelassenen Harns, während des Fastens, wobei jedoch viel Wasser getrunken wurde, gesammelt, betrug 15 med. Pfd., in 100 Theilen waren: 0,600 salpeters. Harnstoff.

16) Harn von demselben, nach 48stündigem Hungern, wobei in den letzten 8 Stunden nicht getrunken worden: 3,010.

17) Harn von einer Frau, die an *Diabetes insipidus* leidet: 1,300.

18) Harn von derselben zur andern Zeit untersucht: 1,00.

19) Harn einer 83jährigen gesunden Frau: 1,900.

20) Harn von einer 56jährigen gesunden Frau: 1,800.

21) Harn von einem etwa 50jährigen Manne, der an *Phthisis tub.* im 3ten Stad. leidet, um 10 Uhr gelassen: 4,05.

22) Harn von demselben, früh nüchtern gelassen: 4,75.

23) Harn eines von einem acuten Nierenleiden befallenen Mannes: Eiweiss 0,500, salpeters. Harnstoff 1,500.

24) Harn von einem an *Malleus humidus* leidenden Pferde: 9,50.

25) Harn von einem ähnlich kranken Pferde, nachdem es 4 Tage gehungert: 4,6. *(Arch. der Pharm. XXII. p. 35 — 39.)*

Kleinere Mittheilungen.

Methionsauren Baryt, d. h. jenes in glänzenden vierseitigen Blättchen krystallisirende, in wässr. Weingeist lösliche, bei 100° zersetzbare Barytsalz, welches durch Alkohol aus dem mit wasserfreier Schwefels. behandelten und mit Baryt gesättigten Aether abgeschieden wird, hat auch REDTENBACHER mit demselben Resultate wie LIEBIG untersucht. Nämlich:

	LIEBIG.	REDTENB.			
C	3,5	3,467	1 =	76,435	3.517
H	1,7	1,784	6 =	37,438	1,722
O			7 =	700,000	32,212
S		18,599	2 =	402,330	18,515
BaO	44,0		1 =	956,880	44,033
				2173,083	100,00.

(Ann. der Pharm. XXXIII. p. 356 — 358.)

Resina Jalapae nach MOUCHON durch Ausziehung des mit Beinschwarz gemengten Jalappenpulvers mit Alkohol im Verdünnungsapparate zu bereiten, gab HEBBERLING kein gutes Resultat. Dagegen gab die Behandlung des mit Beinschwarz gemengten Jalappenpulvers in der BEINDORF'schen Destillirblase auf gewöhnliche Art eine goldgelbe Tinctur und ein sehr schönes hellgelbes Harz in befriedigender Quantität. *(B. R. XIX. p. 249.)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

20. Juni 1840. № 25.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Pimarinsäure, Pyromarinsäure, Azomarinsäure u. Pimaron, von Laurent. — Zersetzungsprodukte des Anthracins, von Laurent. — Bindemittel für *Bals. Copaivae* in Pillen, von Geiseler. — Falscher Quecksilberpräcipitat und ein neues Alembrothsalz, von Kane. — Eisenoxydulpräparate, von Donovan. — Fällung des Goldes, von Morin. — Die Gartenschnecke und Helicin, von Figuier. — Erscheinungen bei Auflösung der Kohlensäure in Wasser, von Couërbe. — *Fermentoleum vitis viniferae* und Weinarom, von Bley. Kl. Mitth. Chem. Untersuchung der Datteln. — Chinin.

Ueber Pimarinsäure, Pyromerinsäure, Azomerinsäure und Pimeron, von Laurent.

Bekanntlich nimmt man ziemlich allgemein an, dass alle Terpentinarten neben einem oder zwei ätherischen Oelen ein Gemenge von Pininsäure und Sylvinsäure und zuweilen auch ein neutrales Harz enthalten. Der Verf. hat indessen gefunden, dass das saure Alphaharz aus dem von *Pinus maritima* gewonnenen weissen Galipot eigenthümlicher Art (wenn auch jene Säuren isomerisch) sei, was daher auch wohl mit Caillot's Abietinsäure aus dem Strassburger Terpentin, welche oft nur für ein Gemenge von Pininsäure und Sylvinsäure angesehen wird, der Fall sein könne. — Der Verf. glaubt, dass alle Coniferen ein Oel, das Terpentinöl bereiten, daneben aber jede Species ein besonderes, aber die übrigen isomorphes Harz.

Pimarinsäure *(acide pimarique)*, das weisse von dem flüssigen Terpentin getrennte Harz (Galipot) der *Pinus maritima* besteht fast ganz aus körnigen Krystallen dieses sauren Harzes. Zu Darstellung des letztern wählt man die grössten weissen Massen vom Boden der Fässer, wischt den anhängenden Terpentin ab, zerstösst sie gröblich, übergiesst sie mit einem Gemenge von 5—6 Th. Alkohol und 1 Th. Aether, befördert die Einwirkung durch Umrühren mit einem Glasstabe, decantirt, zerdrückt die ungelösten Stücken und wäscht sie noch 1—2mal mit demselben Aetherweingeist. Die so erhaltene Säure wird in kochendem Alkohol aufgelöst und die Lösung an einen luftigen Ort gestellt, bis sich der grösste Theil der Säure am Boden abgesetzt hat; man wäscht diese mit kaltem Alkohol und lässt sie

nochmals aus kochendem Alkohol krystallisiren. Der Rest der Säure wird aus der Mutterlauge als körnigkrystallinisches Pulver erhalten. — Auch aus dem Colophonium von Bordeaux kann man die Pimarinsäure darstellen, wenn man pulverisirt, mit kaltem Alkohol behandelt und das Ungelöste in kochendem Alkohol auflöst wie oben.

Die reine Pimarinsäure bildet verworren krystallinische, glänzend weisse Krusten. Lässt man einen Tropfen ihrer Auflösung in kochendem Alkohol unter dem Mikroskop anschiessen, so bemerkt man, dass die Krystalle vier- oder sechsseitige regelmässige Prismen sind. Durch sehr langsame Verdunstung der alkoholischen Lösung einer noch terpentinhaltigen Pimarinsäure in hohen Gläsern erhält man auch mit blossen Augen unterscheidbare Krystalle. Die Pimarinsäure ist sehr löslich in Aether, mindestens in gleichen Theilen kochenden und in 10 Th. kalten Alkohols; die alkoholische Lösung wird durch Wasser in weissen Flocken gefällt, welche beim Trocknen nicht zusammenbacken. Die Pimarins. schmilzt erst bei 125°, erstarrt aber erst bei weit niedrigerer Temperatur (68°) vollständig. Durch schnelles Schmelzen und Erkaltenlassen erhält man eine ganz klare farblose Masse; bei längerem Schmelzen tritt einige Färbung ein. Wird das geschmolzene Harz zerrieben, so löst es sich sehr leicht in kaltem Alkohol auf, die Lösung aber setzt, selbst wenn man sie noch mit Alkohol verdünnt, in der Ruhe kleine Krystalle ab, welche sich nur in ihrem zehnfachen Gewichte Alkohol lösen. Die geschmolzene Pimarinsäure ist also eine isomere Modification. Verlust findet beim Schmelzen nicht Statt. — Mit Kali, Natron und Ammoniak giebt die Pimarins. in Wasser lösliche Salze; ihre alkoholische Lösung fällt alkoholische Lösungen von Kalk-, Baryt-, Strontian- und Magnesiasalzen nicht, fügt man aber dem heissen Gemenge Ammoniak zu, so entsteht bei Kalk sogleich ein starker weisser, bei Magnesia ein schwacher, allmälig zunehmender, bei Strontian erst nach dem Erkalten ein geringer weisser, bei Baryt gar kein Niederschlag. Alkoholische Lösungen von Kupfer-, Blei- und Silbersalzen bewirken sogleich nichts, aber mit fortschreitender Verdunstung setzen sich unkrystallisirbare saure Salze ab.

Die Pimarinsäure verliert beim Schmelzen etwa 0,4 p. c., beim Erhitzen mit ihrem 8—10fachen Gewichte Bleioxyd 0,9 p. c. Wasser bei 125°; das entstehende saure Bleisalz ist weiss, schmelzbar wie ein Harz, erstarrt zu einer gelben durchsichtigen Masse, wird bei 175° schon etwas zersetzt, indem die dann abgeschiedene Säure mit einem halbflüssigen Körper gemengt ist. Durch trockne Destillation giebt es Wasser und ein dickes Oel, welches durch Kali in einen flüssigen indifferenten Theil und einen braungelben, pechartigen, in Kali löslichen und durch Säuren daraus wieder fällbaren geschieden wird. Die Elementaranalyse der Pimarinsäure ergab:

C	79,65	20 =	1528,7	79,7
H	9,72	30 =	187,3	9,7
O	10,63	2 =	200,0	10,6
	100,00		1916,0	100,0

Das Bleisalz enthält 26,5 p. c. Bleioxyd, was bei Annahme der Formel $\overline{Pi}_2$ PbO das Atomgewicht der Säure = 1933 giebt. Ist das Salz = $\overline{Pi}$ PbO, so ist das Atomgewicht = 3832 und die Formel C_{40} H_{60} O_4. Die Pimarinsäure hat also dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Atomgewicht, wie Pinins. und Sylvins.

Pyromarinsäure *(acide pyromarique)*. Destillirt man kleine Mengen Pimarinsäure in einem luftleer gemachten Apparate, so entwickeln sich nur Spuren von Wasser, und man kann Alles überdestilliren, ohne dass beträchtliche Mengen von Kohle zurückbleiben. Das Destillat ist nach dem Ersteren gelblich, durchsichtig, hart wie Colophonium. Reibt man dasselbe zu Pulver und übergiesst es mit seinem doppelten Gewicht Alkohol, so löst sich Anfangs Alles auf, bald aber trübt sich die Lösung und es setzen sich (besonders deutlich aus einer heiss gemachten Lösung) bei freiwilligem Verdampfen kleine dreiseitige Täfelchen und Blättchen ab. — Dieselbe Substanz erhält man auch, wenn man im lufterfüllten Apparate destillirt, dann aber entwickelt sich mehr Wasser und die Pyromarinsäure ist von einem Oele (Pimaron) begleitet, dessen Menge wächst, wenn man grössere Massen von Pimarins. destillirt. Sie lässt sich durch Krystallisation aus Alkohol von letzterem reinigen. — Die Pyromarinsäure ist farblos, durchsichtig, bei 125° schmelzbar und dadurch ganz auf dieselbe Art veränderlich, wie Pyromarinsäure, wiederholt destillirbar ohne Zersetzung, sehr löslich in Aether und in ihrem 8 — 10fachen Gewichte Alkohol. Ihre alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung nach einiger Zeit lange, weisse, vierseitige, zweiflächig zugespitzte Prismen (Nadeln), welche, bei 100° getrocknet, 26,2 p. c. Bleioxyd enthalten. Die Säure selbst enthält 79,7 C, 9,9 H. Die Pyromarinsäure hat also dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Atomgewicht wie die Pimarinsäure. — Der Verf. hat dies Säure auch in einem käuflichen Colophonium gefunden (offenbar als natürliches Produkt einer andern Pinusart, da ein aus dem Terpentin der *Pinus maritima* mit oder ohne Anwendung von Wasserdampf gemachtes Colophonium stets nur Pimarins. enthält). — Sie war darin mit einer unkrystallisirbaren, in kaltem Alkohol leicht löslichen Harzsäure (Pininsäure?) verbunden.

Pimaron *(Pimarone)*. Der oben erwähnte ölige Körper, welcher sich bei Destillation der Pimarinsäure bildet, wird in nur geringer Menge erhalten. Man verseift das dickflüssige Gemenge von Pyromarinsäure und Pimaron durch Kali, trocknet und pulverisirt die Harzseife und schüttelt

sie schnell mit Aether. Die decantirte Lösung lässt man verdunsten, zieht aus dem Rückstande das pyromarins. Kali durch Wasser aus und wäscht das Pimaron mit Kali und Wasser. Im Vacuo getrocknet ist das Pimaron gelb, flüssig wie ein fettes Oel, in Alkohol und Aether löslich, wird an der Luft fest, wobei es wahrscheinlich Sauerstoff absorbirt und sauer wird, da Kalidara eine durch Säuren fällbare Substanz auszieht. Es wird durch Chlor und Salpetersäure zersetzt. Die Analyse ergab

C	85,3	20	84,7
H	10,3	28	9,7
O	4,4	1	5,6
	100,0		100,0

Dies wäre Pimarinsäure *minus* HO.

Amorphe Pimarinsäure. Der Verf. bewahrte schöne, vollkommen weisse und durchscheinende Krusten von Pimarinsäure in einem verstopften Glase auf. Nach 3 Monaten waren sie gelblich, opak und zerreiblich geworden. In Alkohol gelöst gaben sie beim Abdampfen keine Krystalle mehr, sondern einen gelblichen, an der Luft dicker werdenden Syrup. Geschmolzen und dann mit Alkohol behandelt zeigten sie nicht die bei der Pimarins. und Pyromarins. angegebene Erscheinung. Die alkoholische Lösung liess durch Wasser nicht Flocken, sondern eine zähe weiche Masse fallen. Die Elementaranalyse gab jedoch dieselben Resultate, wie für die Pymarinsäure. — Geschmolzen lässt sich die Pimarinsäure lange ohne diese Veränderung aufbewahren. — Die Pyromarinsäure zeigt auch krystallisirt keine solche Veränderung.

Pimarinsäurehydrat *(Acide pimarique hydraté)*. Löst man pulverisirte Pimarinsäure bei gewöhnlicher Temp. in conc. Schwefelsäure allmälig auf und giesst die rothbraune Lösung nach 24stündiger Ruhe in eine grosse Masse Wasser, so entsteht ein schmutzigrosenrother Niederschlag, welcher sich durch Auswaschen fast ganz entfärbt, getrocknet aber sich nicht mehr in Alkohol löst, auch durch Destillation keine Pyromarinsäure liefert. Die Elementaranalyse ergab:

C	77,76	20	=	1528	77,56
H	9,68	31	=	192	9,74
O	12,56	$2\frac{1}{2}$	=	250	12,70
	100,00			1970	100,00

Azomarinsäure *(Acide azomarique)*. Kocht man Pimarinsäure lange mit einer grossen Menge Salpetersäure, so entwickeln sich salpetrige Dämpfe und auf der Oberfläche der Flüss. bildet sich eine gelbe, harzige, zerreibliche Kruste. Diese befreit man durch wiederholtes Auskochen mit vielem Wasser von anhängender Salpetersäure pulverisirt und trocknet sie. Sie stellt dann

ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches, in Auflösung sauer reagirendes, nicht krystallisirbares, in der Hitze schmelz- und zersetzbares, auch brennbares, aber nicht detonirendes Pulver dar, welches bei Erhitzung in verschlossenem Gefässe etwas Oel entwickelt, sich in Schwefels. löst und von W. wieder flockig niedergeschlagen wird. — Mit Kali, Natron und Ammoniak giebt die Azomarins. lösliche Salze, mit Baryt ein unlösliches; ihre alkoholische Lösung wird von alkoholischen Lösungen der Blei- und Silbersalze gelb gefällt. Das trockne Bleisalz brennt wie Zunder und zersetzt sich in der Hitze sehr schnell. Es enthält 36,4 p. c. Bleioxyd — Atomgewicht der Säure 2435 oder 1217,5. Die bei 100° getrocknete Säure besteht aus:

C	57,2	20 =	1528	57,8
H	5,4	22 =	137	5,2
O	30,2	8 =	800	30,3
N	7,2	2 =	177	6,7
	100,0		2642	100,0

sie ist also, wenn das Bleisalz ein neutrales war, $= C_{20} H_{18} O_6 N_2 + aq$. Sie besitzt die doppelte Sättigungscapacität der Pimarinsäure; die Moleculargruppe der letztern hat sich beim Oxydiren in zwei gespalten, wie die des Kamphers, wenn er zu Kamphersäure wird. — Bei Bildung der Azomarinsäure hat die Pimarinsäure 12 H verloren und dafür $N_2 O_4$ gewonnen. *(Ann. de Ch. et de Ph. LXXII.* 1839 *Déc. p.* 383—403.)

Ueber einige Zersetzungsprodukte des Anthracins (Paranaphthalins) von Laurent.

Der Verf. hat bereits in seiner frühern Abhandlung über Pyrin (Centralbl. 1838. 278) auf die grosse Analogie zwischen Pyrin und Anthracin aufmerksam gemacht, und vermuthet, dass es ein dem salpetrigs. Pyrinas isomeres salpetrigs. Anthracinas geben müsse. Die zu Bestätigung dieser Vermuthung angestellten Versuche lieferten noch einige andere Produkte.

Man kochte 4 — 5 Grm. Paranaphthalin *(Anthracine)* einige Minuten mit Salpetersäure. Unter Entwicklung rother Dämpfe bildete sich auf der Oberfläche der Säure eine rothgelbe, mit Krystallnadeln durchwebte Schicht. Dieselbe wurde abgenommen, mit kochendem Wasser ausgewaschen und mit Aether behandelt. Das in Aether Unlösliche wurde mit Aether gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltene Substanz bildete dann gelbe, bei ziemlich hoher Temperatur schmelzbare und dabei z. Th. (ob ohne Veränderung?) sublimirende, brennbare Nadeln, welche sich ein

wenig in Alkohol und kochendem Aether lösen, beim Erkalten aber wieder anschiessen, von conc. Schwefels. ohne Veränderung gelöst, von kochender alkoholischer Kalilösung nur schwierig zersetzt werden. Sie bestehen aus:

C	72,3	30 =	2293	72,6
H	3,8	18 =	112	3,5
O	18,0	6 =	600	18,3
N	5 9	2 =	177	5,6
	100,0		3182	100,0

also = $C_{30} H_{18} O_3 + N_2 O_3$, d. h. nach dem Verf. *nitrite d' anthracénise* (salpetrigs. Anthracenis).

Die von der vorigen Verbindung getrennte ätherische Flüssigkeit wurde abgeraucht und mit wenig Aether behandelt. Dabei blieb ein orangerother Rückstand, welcher erst mit kaltem Aether gewaschen und dann in kochendem Aether aufgelöst wurde. Beim Erkalten schied sich ein orangegelbes, kaum krystallinisches, geruchloses, in W. unlösliches, in kochendem Alkohol wenig, in Aether etwas leichter lösliches Pulver ab, welches in der Hitze schmilzt und beim Erkalten zu Krystallnadeln erstarrt. Bei raschem Erhitzen zersetzt es sich plötzlich, bei langsamem Erhitzen in einer Röhre entwickelt es eine Substanz, welche sich in gelbliche Flocken condensirt (Anthracenus?). In conc. Schwefels. löst es sich unverändert auf; von kochender alkoholischer Kalilösung wird es zersetzt, indem eine rothbraune Flüssigkeit entsteht, welche bei Säurezusatz eine ulminsäureähnliche Substanz fallen lässt. Das gelbe Pulver besteht aus:

C	64,70	30 =	2292,6	64,20
H	3,44	20 =	124,8	3,49
O	22,30	8 =	800,0	22,51
N	9,56	4 =	354,9	9,80
	100,00		3571,4	100,00

Es ist also = $C_{30} H_{20} O_2 + 2 N_2 O_3$ = doppeltsalpetrigs. Anthracenes *(binitrite d'anthracenèse)* und dem einfachsalpetrigs. Pyrenas isomerisch. Letzteres unterscheidet sich durch seine leichte Schmelzbarkeit und Unlöslichkeit in Alkohol und Aether.*

Die auch von der vorigen Verbindung getrennte äth. Lösung enthält nun einen Körper, welcher, durch Verdunstung und Wiederauflösen gereinigt, rothgelb, harzartig, sehr schmelzbar und in Aether leichtlöslich erscheint, in

* Pyrin und Anthracin sind leicht zu unterscheiden, wenn man sie auf einem Uhrglase schmilzt; das Anthracin entwickelt dabei einen Rauch, der sich zu einem krystallinischen Beschlage condensirt; Pyrin giebt nichts Krystallinisches.

der Wärme ebenfalls ein krystallinisches Sublimat giebt, bei schneller Erhitzung aber schnell unter Entflammung zersetzt wird. Er besteht aus:

C	51,8	30 =	2292,6	51,2
H	3,6	24 =	150,0	3,4
O		15 =	1500,0	33,5
N		6 =	531,0	11,9
			4473,6	100,0

was der Verf. = $C_{30} H_{18} O_3 + 3 N_2 O_3 + 3$ aq, d. h. wasserhaltiges dreifachsalpetrigs. Anthracenis *(trinitrite hydraté d'anthracénise)* erklärt.

Alle Mutterlaugen der bisher erwähnten Körper und alle Zwischenprodukte wurden vereinigt und mehrere Stunden mit Salpeters. gekocht. Man liess dann erkalten und fand nach 24 St. die Flüss. mit durchsichtigen, fast farblosen Nadeln erfüllt. Man nahm nun mittels einer Pipette die Salpeters. weg (welche durch Wasserzusatz noch mehr von der krystallinischen Substanz fallen liess), wusch die Krystalle wiederholt mit Alkohol und trocknete sie. Sie erschienen dann schwach gelblich, in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether wenig löslich, schmelzbar und krystallinisch erstarrend. Auch dieser Körper entwickelt während des Schmelzens ein flockig krystallinisches Sublimat und zersetzt sich bei raschem Erhitzen. Er besteht aus:

C	67,4	30 =	2293	67,8
H	3,6	18 =	112	3,3
O	23,2	8 =	800	23,7
N	5,8	2 =	177	5,2
	100,0		3382	100,0

also nach der Theorie des Verf. = $C_{30} H_{16} O_4 + N_2 O_3 +$ aq, d. h. wasserhaltiges salpetrigs. Anthracenos *(nitrite hydraté d'anthracénose)*.

Der Verf. hat bekanntlich früher durch Behandlung des Anthracins mit Salpetersäure, Verdampfen und Sublimiren des Rückstands ein Produkt $C_{30} H_{16} O_4$ erhalten, welches er Paranaphthales nannte, jetzt aber für das isolirte Anthracenos halten müsste. Doch war das damalige Produkt jedenfalls nicht rein (Centralbl. 1836 S. 126). Der Verf. suchte sich jetzt denselben Körper reiner dadurch zu verschaffen, dass er das ganze Anthracin durch Kochen mit Salpeters. in das zuletzt erwähnte salpetrigs. Anthracinos verwandelte und dieses nach gehörigem Auswaschen und Trocknen in einer Kapsel erwärmte, welche er mit einer andern bedeckte. Das sich an letzterer condensirende, aus weissen Nadeln bestehende Sublimat wurde durch Waschen mit Aether gereinigt. Es bestand aus:

C	79,77	79,35	30 =	2293	79,61
H	3,44	3,49	14 =	87	3,03
O	16,79	17,10	5 =	500	17,37
	100,00	100,00		2880	100,00

wäre also Anthracenus *(Anthracénuse)* zu nennen. Ob nun der früher erhaltene Körper und die flockigen Sublimate, welche die oben beschriebenen andern Verbindungen beim Erhitzen geben, sämmtlich damit identisch sind, oder ob es wirklich auch ein Anthrocenos giebt, ist noch nicht zu entscheiden.

Chloranthracenes *(Chloranthracénèse).* Anthracin wird von Chlorgas langsam unter Salzsäureentwicklung angegriffen; um eine vollständige Zersetzung zu erlangen, muss das Anthracin fein zerrieben und in einer dünnen Schicht 48 Stunden lang der Einwirkung des Chlors ausgesetzt werden. Aus dem Produkte zieht man erst durch wenig Aether unzersetztes Anthracin aus, löst es dann in vielem kochenden Aether und lässt es durch freiwillige Verdampfung anschiessen. Man erhält glänzende, gelbliche, schmelz- und sublimirbare Blättchen von folgender Zusammensetzung:

C	69,25	30	69,4
H	3,80	20	3,7
Cl	26,95	4	26,9
	100,00		100,0

Die Relation zwischen diesem Körper $C_{30} H_{24} Cl_4$ und dem Anthracin $C_{30} H_{24}$ ist nach der Substitutionstheorie sehr klar.

Doppeltsalpetrigs. Chrysenis *(binitrite de chrysénise).* In seiner frühern Arbeit über Chrysin (Centralbl. 1838. 277) hat der Verf. ein salpetrigs. Chrysenes beschrieben. Kocht man dieses sehr lange Zeit mit einem grossen Ueberschusse von Salpetersäure, so löst es sich auf. Wasser fällt dann aus der Lösung prächtig orangerothe Flocken eines Körpers, welcher besteht aus:

O	57,6	12	58,22
H	2,3	5	2,00
N	11,8	2	11,24
O	28,3	$4\frac{1}{2}$	28,54
	100,0		100,00

Daraus liesse sich schliessen, dass die Formel des Chrysins zu verdoppeln wäre. Das frühere salpetrigs. Chrysenas $C_{12} H_6 O + N_2 O_3$ werde jetzt zu einem *binitrite de chrysénèse* $= C_{24} H_{12} O_2 + 2 N_2 O_3$ und der oben beschriebene Körper wäre *binitrite de chrysénise* $= C_{24} H_{10} O_3 + 2 N_2 O_3$. — Doch giebt der Verf. zu, dass eine Analyse noch nicht

zu Begründung dieses Schlusses hinreiche. *(Annal. de Chem. et de Phys. LXXII.* 1839. *Déc. p.* 415 — 427.)

Ueber Bindemittel für *Bals. Copaivae* in Pillen, von Geiseler.

Bekanntlich giebt *Bals. Copaivae* mit Pulvern allein keine Pillenmasse. Zur Bindung desselben kann man sich folgender Mittel bedienen:

1) Mimosenschleim. Man bildet mit diesem und dem Balsam eine Emulsion und setzt dann das Pulver zu. Da eine Unze Mimosenschleim ungefähr eine halbe Unze Balsam bindet, so bedarf man einer grossen Menge des verordneten Pulvers zur Herstellung einer Masse, und es ist deshalb in den Pillen nur wenig Balsam enthalten. Verdunstet man den Wassergehalt der Emulsion, so erhält man selbst ohne Zusatz von einem Pulver eine wohl zu verarbeitende Pillenmasse, es fragt sich aber, ob die zur Verdampfung anzuwendende langdauernde Erhitzung nicht die Wirksamkeit des Balsams schwächt. Durch Mimosengummipulver lässt sich ohne Zusatz von Wasser der Balsam nicht binden.

2) Magnesia. Durch kohlensaure und gebrannte Magnesia lässt sich, nach Mialhés Entdeckung, der Balsam verdicken. Der so verdickte Balsam ist sowohl ohne als mit Zusatz von Pulver sehr gut in Pillenform zu bringen, doch ist zu bemerken, dass die Verdickung nur allmälig vor sich geht und bis zum Uebergehen in eine fast steinharte Masse fortschreitet.

3) Weisses Wachs. Man darf den Balsam nur mit sehr wenig Wachs zusammenschmelzen, um ihn so zu binden, dass er mit jedem Pulver eine sehr gut zu verarbeitende Pillenmasse darstellt, aus der der Balsam nicht ausschmilzt; mit mehr Wachs bildet er ohne anderweitigen Zusatz eine sehr gute Pillenmasse. Diese von Simon vor einigen Jahren mitgetheilte Vorschri t verdient allgemeiner bekannt und angewendet zu werden.

4) Wallrath. 1 Theil Balsam mit 2 Theilen Wallrath zusammengeschmolzen, stellte eine ceratähnliche Mischung dar, die für sich nicht in Pillenform gebracht werden konnte; mit Pulvern schien sie anfänglich auch nicht eine bindende Masse geben zu wollen, kurze Zeit hindurch aber mit denselben in einem Mörser durchgeknetet, bildete sie eine Pillenmasse, aus der der Balsam nicht ausschwitzte und die sich sehr gut formiren liess. Cubebenpulver gab eine eben so schöne Masse als Altheapulver.

5) Gekochter Terpentin. 1 Theil gekochter Terpentin wurde zerrieben und unter beständigem Agitiren in der Wärme des Wasserdampfbades mit 1 Theil Kopaivabalsam zu einer gleichförmigen Masse zusammengeschmolzen. Diese gab nach dem Erkalten mit 1 Theil Cubebenpulver eine

sehr geschmeidige Pillenmasse. Auch durch weniger als gleiche Theile gekochten Terpentins wird der Balsam gebunden, die Herstellung einer Pillenmasse erfordert aber dann einen grössern Zusatz von Cubebenpulver. Nimmt man mehr gekochten Terpentin als Balsam, so erhält man eine spröde Masse, die sich nur erwärmt in Pillenform bringen lässt *(Arch. der Pharm. XXII. p.* 104—106.)

Ueber eine bisher mit dem weissen Präcipitat verwechselte Quecksilberverbindung und ein neues Alembrothsalz, von Kane.

Der Niederschlag, welcher entsteht, wenn man Alembrothsalz mit Aetzkali zersetzt, hat äusserlich ganz dasselbe Ansehen, wie weisser Präcipitat, und wirklich halten ihn auch mehrere Pharmacopöen für identisch damit, indem sie das erwähnte Verfahren zu Bereitung des *merc. pracc. albus* vorschreiben. — Diese Verbindung schmilzt in der Hitze, giebt Stickstoff und Ammoniak, aber kein Wasser, wenn sie völlig trocken war: die geschmolzne Masse sublimirt dann und das z. Th. durchscheinende und gummiartige, z. Th. weisse und matte Sublimat lässt bei Behandlung mit Wasser Calomel zurück. Die Lösung ist neutral, enthält Salmiak und Sublimat. Kocht man diesen falschen weissen Präcipitat mit Wasser, so erhält man dasselbe gelbe Pulver, wie bei gleicher Behandlung des ächten, aber die Flüssigkeit enthält weit mehr Salmiak. — Die vom Verf. ganz auf dieselbe Art, wie bei seinen frühern verwandten Untersuchungen angestellte Analyse ergab:

				Aequiv.		
Hg	65,42	66,27	65,74	1 =	101,40	65,86
Cl	22,05	22,70	22,95	1 =	35,42	23,01
NH_3	10,65	11,01	10,94	1 =	17,14	11,13
	100,00	100,00	100,00		153,96	100,00

Die Verbindung lässt sich also geradezu als $HgCl + NH_3$ betrachten, oder vielmehr $HgCl + HNH_2$; sie bildet dann das Mittelglied zwischen Salmiak $HCl + HNH_2$ und dem weissen Präcipitat $HgCl + HgNH_2$. — Wenn man wahren weissen Präcipitat mit salmiakhaltigem Wasser kocht, so wird er nicht gelb, sondern verwandelt sich in die oben beschriebene Verbindung, die man hiernach wohl auch als $(HgCl, HgNH_2) + (HCl, HNH_2)$ betrachten könnte. Doch zieht der Verf. die obige einfache Betrachtungsweise vor.

Kocht man weissen Präcipitat mit Kupferchlorür in Ueberschuss, so entsteht Alembrothsalz und Braunschweiger Grün, denn $2(HgCl + HgNH_2) + 8\,CuCl + 6\,HO = 2(CuCl + 3\,CuO) + 3(2\,HgCl + NH_4$

Cl). In dem so entstehenden Alembrothsalze enthält jedoch der Sublimat doppelt so viel Chlor, als der Salmiak. Jedoch ist auch dieses Alembrothsalz völlig beständig und man kann es direct durch Zusammenkrystallisiren von Sublimat und Salmiak in den erforderlichen Verhältnissen darstellen. Es krystallisirt theils in wasserfreien Rhomboëdern, theils in langen seidenartigen Nadeln mit 1 Aequiv. Wasser. (*Ann. de Ch. et de Phys. LXXII.* 1839. *Dec. p.* 380—383.)

Ueber Eisenoxydulpräparate, von Donovan.

Dem Verf. genügen die Zucker- und Honigpräparate des kohlensauren Eisenoxyduls von Klauer, Becker und Vallet nicht, da ihre Farbe schon ihren Oxydgehalt anzeige. — Den Substanzen, welche die höhere Oxydation des Eisenoxyduls verhindern, fügt er die Myrrhe zu, welcher die *Pilulae ferri compos. Ph. Dubl.* und die Griffith'sche Mixtur ihre Haltbarkeit (letztere hält sich Jahrelang unverändert) zu verdanken haben. In der letztern wirkt die Myrrhe zugleich suspendirend und zertheilend auf das kohlens. Eisenoxydul, so dass es selbst mit durch das Filter geht. — Auch Sarsaparilldecoct hat eine solche Wirkung. Löst man kohlens. Natron und schwefels. Eisenoxydul beide in diesem Decoct auf und mischt sie, so fällt reines dunkelbraunes kohlens. Eisenoxydul nieder, und lässt sich auch unverändert trocknen. — Die oben erwähnten zuckerhaltigen Präparate haben den Uebelstand, dass in ihnen, selbst wenn man sie nicht eintrocknet, stets das Eisenoxydul etwas schwerlöslich in Essigs. (also schwerer assimilirbar) ist. — Der Verf. ist der Ansicht, dass man das Eisenoxydul überhaupt nur im frisch abgeschiedenen, noch suspendirten Zustande anwenden dürfe. Am besten eigne sich Magnesia zu dieser Fällung, weil ein Ueberschuss nichts schade und die sich bildende schwefels. Magnesia gleich ein passendes Corrigens für die verstopfende Wirkung der Eisenpräparate sei. Der Verf. wendet das nach Berthemots Vorschrift durch Umkrystallisiren kupferfreien Eisenvitriols aus schwefelsaurem mit metall. Eisen versetzten Wasser als blassblaues krystallinisches Pulver erhaltene reine schwefels. Eisenoxydul an. Zu vollständiger Fällung von 1 Drachme desselben ist $\frac{1}{2}$ Scrupel *Magnesia usta* nöthig. Die Formel des Verf. ist also: ℞ *Sulph. Ferri puriss. subtiliss. pulv.* ℥β, *Magn. calc.* ℈jj, Aq. ℥vj, *Tinct. Quass.* ℥jj, *Magnesiam tere c. pauxillo aq., adde aquam reliquam, deinde sulph. ferri et tincturam, iterum paulisper tere et citissime divide in sex phialas probe obturandas. Sumatur una mane nocteque.* Das Verschliessen des Fläschchen soll mit Blase oder Wachs geschehen. Jedes Fläschchen enthält etwa 10 Gran

Eisenoxydul und 29 Gran schwefels. Magnesia. — Das in diesem Präparate enthaltene Eisenoxydul löst sich sehr leicht in schwachen Säuren. *(Dubl. Journ.* 1840. *March. p.* 151—160.*)*

Ueber die Fällung des Goldes, von Morin.

Bekanntlich bleiben bei Bereitung von Goldpurpur, bei dem sogenannten Färben der Goldarbeiten u. s. w., stets Reste von Gold in den Flüssigkeiten, welche man bisher gewöhnlich durch reducirende Körper ausgefällt und wiedergewonnen hat. Der Eisenvitriol ist unter diesen Reductionsmitteln das wohlfeilste und allgemein üblichste. Neuerdings ist aber bekanntlich vor allen die Ameisensäure und ihre Salze gerühmt worden, und ihr höherer Preis würde nicht in Betracht kommen, wenn sie in der That eine beträchtlich vollständigere Ausfällung des Goldes möglich machte. Der Verf. stellte daher mit Flüssigkeiten, welche *per* Kilogramme etwas über 2 Grammen Gold enthielten, einige Versuche in dieser Beziehung an. 1 Kilogr. der Flüss. wurde mit conc. Ameisens. bis zu deutlich saurer Reaction versetzt. Sie färbte sich dunkelgelb, aber selbst in der Hitze wurde kein Gold niedergeschlagen (auch ameisens. Kali that dies nicht); erst als man bis zur Hälfte abrauchte erschienen einige Goldpartikelchen an der Oberfläche. Aetzkalizusatz vermehrte jetzt die Ausscheidung beträchtlich. Man fügte daher Kali zu, so lange noch Etwas gefällt wurde. Die Flüss. war dann neutral und grün gefärbt. Weitere Behandlung mit Kali oder Ameisensäure, oder weitere Concentration der Flüss. bewirkte keine weitere Abscheidung. Der Niederschlag wurde gewaschen und getrocknet, er war schwarz, nahm aber in Rothglühhitze Farbe und Glanz des Goldes an; er wog 1,535 Grm. — Die von diesem Versuche restirenden Mutterlaugen und Waschwässer wurden nun mit Eisenvitriollösung behandelt, bis sich nichts mehr abschied. Der mit heissem Wasser und Salzsäure abgewaschne, getrocknete und geglühte Niederschlag war reines Gold und wog 0,717 Grm. — In einem andern Versuche versetzte man ein Kilogr. der ursprünglichen Flüss. nach Ansäuerung mit Salzsäure in der Wärme sogleich mit Eisenvitriol, bis kein Gold mehr gefällt wurde; der eben so wie vorhin behandelte Niederschlag wog 2,280 Grm. Die davon abfiltrirten Mutterlaugen und Waschwässer wurden selbst nach starker Concentration weder von Ameisensäure, noch von ameisensaurem Kali im geringsten afficirt. — Es ist also die Behandlung der durch Salzs. angesäuerten und erwärmten Flüss. mit Eisenvitriol ohne Zweifel die vorzüglichste Goldabscheidungsmethode. *(J. de Pharm.* 1840. *Févr. p.* 101—107.)

Ueber die Gartenschnecke (*Helix pomatia*) und Helicin, von O. Figuier.

Man ist gewöhnlich der Meinung, dass alle medicinische Wirksamkeit der Schnecken von den schleimigen Bestandtheilen derselben abhänge, und ist daher bei etwa daraus zu fertigenden Zubereitungen stets auf möglichste Reinigung dieser bedacht gewesen, hat aber so nur unwirksame Dinge geliefert, während die vorzügliche Wirksamkeit der ohne Zubereitung genossenen Schnecken in Brustaffectionen noch neuerdings Chrestien bestätigt hat. Der Verf. hat daher einige Versuche über die Zusammensetzung der Schnecken angestellt.

Er sonderte zuerst den Schleim auf die von Mouchon angegebene Art ab, indem er die zerschnittenen Schnecken in ihrem dreifachen Gewichte Wasser mit einem Reisbesen schlug, durchseihte und die Flüss. zur Trockne verdampfte. Er erhielt so eine trockne, gelblichweise, in Wasser sehr aufquellende, aber sich nicht lösende, in Säuren unlösliche, in Alkalien lösliche Substanz. — Durch Behandlung des Schneckenrückstandes mit Aether wird eine ölige Substanz ausgezogen, welche der Verf. Helicin nennt und für das eigentlich Wirksame hält. Dieses Oel ist gelblich, durchsichtig, von eigenthümlichem Geruch und unangenehmem Geschmack, in Alkohol leicht löslich, durch Alkalien verseifbar. Säuren scheiden aus den Seifen ein noch stärker riechendes Oel ab. Es enthält 1,4 p. c. Schwefel. — Zur Anwendung zerreibt F. die ganze Schnecke mit ihrem 5fachen Gewichte Zucker; aus dieser Grundmasse lassen sich mit Traganth Pastillen machen, auch eine der *Pasta alth.* analoge Paste herstellen. Auch eine Chocolate und ein Syrup lässt sich damit herstellen.

Die Schalen der Gartenschnecke enthalten viel kohlens. Kalk mit etwas schwefels. und phosphors. Kalk und thierischer Substanz. — Die Excremente der Schnecken enthalten keine Harnsäure. (*J. de Pharm.* 1840. *Févr.* p. 113—115.)

Ueber einige eigenthümliche Erscheinungen bei Auflösung der Kohlensäure in Wasser, von Couerbe.

Schon Soubeiran hat bekanntlich in seinem *Traité des eaux gazeuses** erwähnt, dass der Satz, dass das Wasser, welches unter gewöhnlichem Drucke bei mittlerer Temp. sein gleiches Volumen Kohlensäure auflöst, für

---

* Anleitung zu Verfertigung der Mineralwässer von Soubeiran. Leipzig bei Voss 1840.

jeden Atmosphärendruck mehr auch ein Vol. Kohlensäure mehr auflöse, nicht ganz richtig, sondern dass die über der Lösung befindliche Kohlensäure stärker gespannt sei, als die Zahl der aufgelösten Volumina erwarten lässt. Auch der Verf. fand in vielen Versuchen mit Champagnerflaschen, dass, wenn die Flüss. ihr fünffaches Vol. Kohlens. enthielt, das Manometer 7 Atmosphären zeigte. Eigenthümlich aber ist es, dass von diesen Flaschen, welche einen Druck von 20 Atmosphären zeigen, so viele springen, obgleich das Manometer an ganzen Flaschen nie mehr als 7 Atmosphären zeigt. Das Springen tritt jedoch nur ein, wenn die Flüss. über 5 Voll. Kohlensäure enthält, obgleich schon zwischen 4 und 5 Voll. das Manometer 7 Atmosphären zeigt. — Es scheint also, als ob bis zu einem Verhältnisse von 4—5 Voll. die Anziehung des Wassers für die Kohlensäure zunehme und der Tension des Gases entgegenwirke, dass aber darüber hinaus, diese Anziehung plötzlich abnehme, und somit auch die Tension des Gases schnell so steige, dass die Cohäsion des Glases überwunden wird. — Es ist dies ein Verhältniss, welches man ganz mit den Löslichkeitscurven für die Salze bei verschiedenen Temperaturen vergleichen kann, und es werden sich vielleicht auch ähnliche Curven für die Löslichkeit der Gase bei verschiedenen Pressionen auffinden lassen.

Aus Wasser entweicht bekanntlich die Kohlensäure bis auf 1 Vol. sehr schnell, wenn der Druck entfernt wird. Guter Champagner mit 5 Voll. Kohlensäure lässt dagegen beim ersten Oeffnen der Flasche nur $\frac{1}{2}$ Vol. entweichen; die übrigen 4 Voll. hält er aber auch bei geöffneter Flasche ziemlich lange zurück. Der Grund davon ist jedenfalls in der im Weine enthaltenen organischen Substanz (dem Zucker?) zu suchen, welcher die Kohlensäurepartikelchen gleich einem Netze umschliesst. *(J. de Pharm.* 1840. *Févr. p.* 121—124.)

Ueber *Fermentoleum vitis viniferae* und Weinarom, von Bley.

Im Jahre 1837 liess der Verf. 55 Pfund Weinblätter mit Wasser gähren, und erhielt dann durch Destillation ein riechendes Wasser, welches Aether auflöste (also Alkohol enthielt?), aber selbst nach Sättigung mit Kochsalz kein Oel abschied. Bei einem zweiten gleichen Versuche wurde daher das Destillat cohobirt, mit Aether versetzt und dann destillirt, so lange noch Aether überging. Durch Destillation des letztern erhielt man nur etwa 2 Drachmen eines blassgelben, weinblüthen- und resedaähnlich riechenden leichten, sehr flüchtigen, brennend und gewürzhaft schmeckenden, in Wasser, Alkohol, Aether, äth. und fetten Oelen, nicht aber in Schwefelkohlenstoff

und Kreosot löslichen, sauer reagirenden Oeles, welches mit Ammoniak ein dünnes Liniment, mit Aetzkali eine klare Lösung gab, in Salzs. und Essigs. unverändert gelöst, von conc. Schwefels. gebräunt, von Salpeters. unter Erhitzung in ein grasgrünes Harz verwandelt wurde.

Um dieses Oel mit Zennecks Weinarom vergleichen zu können, stellte man letzteres nach Zennecks Verfahren mehrmals dar. Von vorzüglich gutem Rheinweine, Laubenheimer vom Jahre 1834, erhielt man aus einer Flasche oder 24 Unzen 15,0 Gran eines dicken Oeles von brauner Farbe, von sehr angenehmem Weinbouquetgeruch, säuerlichem aromatischen Geschmack und starker butterartiger Consistenz. Als etwas davon im Platinlöffel erhitzt wurde, zerfloss es zu einer hellen Flüss. unter Ausströmung eines äusserst feinen aromatischen Geruchs, bei geringer Steigerung der Hitze zersetzte sich die Substanz, gab zum Husten reizenden, etwas empyreumatisch riechenden Dampf, hinterliess wenig Kohle, welche beim Glühen des Platinlöffels verschwand. 24 Unzen eines französischen Weines, *haut Barsac*, auf gleiche Weise behandelt, lieferten einige Gran circa 8 bis 10,0 eines mehr flüssigen dickölligen Rückstandes von etwas harzähnlichem, dabei weinigem Geruch, bei weitem nicht so fein und angenehm, als das Rheinweinbouquet, säuerlichem, starkem, etwas ins Bittere neigendem Weingeschmacks, sehr altem Weine gleichend. Ueber der Weingeistlampe erhitzt, blieb eine nicht ganz zu verflüchtigende, netzförmige Kohle zurück, die eine Spur erdiger Asche gab. Von gutem 1834r Landwein wurde ebenfalls ein butterartiges Residuum gewonnen, circa 8 Gr. von angenehmem Weinbouquetgeruch, zwar minder fein als beim Rheinwein, aber lieblicher und minder fremdartig als beim Franzwein, mehr ersterem gleichend, gab in der Hitze etwas Kohle, die beim Einäschern eine Spur gelblicher erdiger Asche hinterliess. Aus 4 Quart Landwein erhielt man 3 Drachmen eines leichten, kräftig weinartig riechenden und ähnlich, hintendrein bitterlich schmeckenden, dunkel weingelben, nicht sehr flüchtigen, in Wasser fast gar nicht, in Aether, Alkohol, ätherischen und fetten Oelen, Schwefelkohlenstoff und Kreosot löslichen, stark sauer reagirenden Oeles, welches sich in Ammoniak und Aetzkali, in Salzs. und Essigs. klar aufgelöst, von conc. Schwefels. geröthet, von Salpeters. unter Erhitzung in weisse Flocken verwandelt wurde.

Dieses Arom ist also von dem oben beschriebenen *Fermentoleum* ganz verschieden. Dem Verf. scheint (was den Ansichten der meisten andern Chemiker entgegen ist) das *Fermentoleum* schon in den Blättern zu präexistiren, so zwar, dass es durch die Lebensart der Pflanze in der Blüthe zur höhern Ausbildung gesteigert, als Duft derselben auftritt, hernach, nach Bildung der Frucht und Reife derselben, in dem Safte nun erst dann wieder, und zwar in etwas modificirter Beschaffenheit bemerkbar wird, wenn derselbe

durch die Gährung und ein hinlängliches Alter den Zustand der Vollkommenheit erreicht hat. *(B. R. XIX. S.* 301—316.)

Kleinere Mittheilungen.

Chemische Untersuchung der Datteln, von H. Reinsch. Bonastre fand in den von Kelchen, Kernen, innern und äussern Häutchen befreiten tripolitanischen Datteln Rohrzucker, amorphen Zucker, Gummi, Schleim, Eiweiss und Faserstoff.

Reinsch fand in 100 Th. des Dattelfleisches: 24 Wasser, 0,2 fettes Oel, 0,1 Wachs, 3,4 pektinartiges Gummi, 58 Schleimzucker, 8,9 Pektin, 4,1 bassorinartigen Stoff, 2,3 Faser mit Spuren von Farbstoff und Gerbsäure.

Die Dattelkerne enthielten: 13 p. c. Wasser, 0,6 Oberhäutchen (verhärtetes Eiweiss), 7,1 eisengrünenden, der Catechugerbsäure ähnlichen Gerbstoff, 0,5 stearinartiges Fett, 0,3 schwer verseifbares Elain, 2,5 Gummi und Schleim, 36,4 gummiähnlichen Stoff, 39,6 Faser. — Die Untersuchung wurde auf die gewöhnliche Weise geführt. *(B. R. XXI. S.* 36—55.)

Chinin ist nach Magouty in Wasser, besonders heissem, weit leichter löslich, als man gewöhnlich angiebt; bei 60° C verliert es sein ganzes Wasser; aus seiner wässrigen Lösung krystallisirt es weit leichter, als aus der alkoholischen. Die Chininsalze werden in der Kälte von Ammoniak nur z. Th. zersetzt, ja bei 100° zersetzen Chininsalze umgekehrt die Ammoniaksalze. *(B. R. XIX. S.* 374.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Bei *Joh. Fr. Baerecke* in *Eisenach* ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu haben:

Artus, W. Dr., Handbuch der Pharmacie, zum Gebrauch für angehende Apotheker und Aerzte leicht fasslich bearbeitet. gr. 8°. 3 Thlr.

Apotheken in grossen und kleinen Städten sollen unter annehmbaren Bedingungen verkauft, auch können den Herren Gehülfen zu jeder Wechselungszeit gute Stellen empfohlen werden durch den Apotheker

Fr. Loefasz zu Danzig.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

27. Juni 1840. № 26.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Aufbewahrung der Blutegel, nach v. Alth. — Amygdalingehalt der Pfirsichkerne und Kirschkerne, von Geiseler. — Theorie der Ammoniakverbindungen und Betrachtungen über basische Salze, von Kane. — Chem. Untersuchung der *Brayera anthelmintica*, von Wittstein. — Darstellung reinen Cubebins, nach Steer.

Kl. Mitth. Darstellung von Schwefelcyankalium.

Aufbewahrung der Blutegel, nach v. Alth, Kreisapotheker zu Czernowitz in der Bukowina.

Der Verf. hat seit fünf Jahren seine Egel auf die im Folgenden mit seinen eignen Worten zu beschreibende Weise aufbewahrt und dabei die Freude gehabt, nicht nur immer gesunde Blutegel zu besitzen, sondern auch oft Cocons und selbstgezogene junge Egel zu finden.

„Um den Blutegeln zuerst einen Aufenthalt zu geben, der dem ihnen von der Natur angewiesenen ähnlich ist, versuchte ich an einem frostfreien luftigen Orte* in einem steinernen Becken, das ungefähr 3 Schuh hoch, eben so breit und 2 Schuh tief ist, einen künstlichen Sumpf anzulegen, indem ich das Bassin 6—8 Zoll hoch mit wenig bewachsenen Rasen und Schlamm vom Ufer eines Sumpfes, in dem sich auch einige Wasserpflanzen befanden, füllte, das Ganze in der Mitte etwas erhöhte und mit so viel Sumpfwasser (in Ermangelung desselben mit Regen- oder Flusswasser) übergoss, dass das ganze Wasser 3—4 Zoll hoch den Rasen bedeckte. — Am obern Rande des Beckens wurde ein Falz angebracht, in dem ein Rahmen von Eichenholz auf das Genaueste befestigt wurde; in diesen Rahmen passt ein zweiter, auf welchem ein Stück Leinwand mit dicht aneinander eingeschlagenen Nägeln aufgespannt ist, dergestalt, dass er mit Hülfe eiserner Bänder wie eine

* Ich legte meinen künstlichen Sumpf im Gewächshause an.

Thüre aufgemacht werden kann. Ein solches Bassin ist in den angegebenen Dimensionen gross genug, um 200 Stück Blutegel darin aufzubewahren. In den ersten 14 Tagen, nachdem man die Blutegel in das Bassin gebracht hat, sind dieselben wegen des fremden, ungewohnten Wohnortes unruhig. Allmälig werden sie ruhiger, begeben sich in das Wasser, und verkriechen sich endlich im Schlamm und Rasen. Von nun an scheint ihr neuer Wohnort ihnen zu behagen, und sie gewinnen ihn nach und nach so lieb, dass man den Deckel des Behälters offen lassen kann, ohne zu befürchten, dass welche höher als einige Zoll über den Wasserspiegel aufsteigen. — Bei stürmischem oder kaltem Wetter verlassen nur wenige dieser Thiere ihre im Erdreiche jetzt gemachten Höhlen und Gänge; desto mehr kommen sie aber bei warmem Wetter zum Vorschein; dieser Zeitpunkt ist auch der geeignetste, um sich einen Vorrath zum Verbrauch im Kleinen zu sammeln. Es ist überhaupt unrathsam, ohne Noth den Schlamm zu durchwühlen. Ist das Becken aus einem grobkörnigen Kalksteine gehauen, durch den das Wasser durchsickert, so ist es zweckmässig, das Bassin so tief in die Erde zu setzen, dass der Wasserspiegel etwas unter der Oberfläche der Erde zu stehen kommt, damit die Nässe sich in die Erde vertheile und nicht um den Behälter sich sammle. Ist das Bassin aus dichtem Stein, so muss ein Zapfen über dem Schlamme zum Ablassen des Wassers angebracht werden, wenn man sich nicht eines Hebers bedienen will. Statt eines steinernen Behälters kann man auch ein hölzernes (doch kein eichenes)* Fass, das unten breiter als oben ist, als Behälter wählen, welches man auf die oben beschriebene Art mit Rasen und Schlamm füllt, mit einem Zapfen versieht und dasselbe mit Leinwand, die durch einen Reif befestigt wird, bedeckt. — Obwohl die erste Auslage bei Anschaffung eines steinernen Bassins grösser ist, als bei einem hölzernen, so ist es doch auch in pecuniärer Hinsicht besser, gleich einen steinernen Behälter anzuschaffen."

„Ein zweites Bedingniss zur Erhaltung der Blutegel ist die zeitweise Erneuerung des Wassers im Behälter. Die meisten Sümpfe, wo Blutegel sich aufhalten, bekommen ihr Wasser nur vom aufthauenden Schnee oder vom Regen; die Erneuerung des Wassers geschieht daher nicht so oft, als wenn ihnen Quellen oder Bäche das Wasser zuführen würden. Im Winter halten sich die Blutegel nicht im Wasser, sondern in der den Sumpf umgebenden Erde, oder den tiefern Schichten des am Boden befindlichen Schlammes auf, wohin sie sich verkriechen, um da den Winterschlaf zu feiern.

---

* Wenn der eichene Behälter vor dem Gebrauche einigemale mit heissem Wasser gut ausgelaugt ist, so wird er nachher den Blutegeln keinen Nachtheil bringen; das Eichenholz ist wegen der geringern Neigung zur Fäulniss vorzuziehen. Buchn.

Um in dieser Hinsicht so viel als möglich die Natur nachzuahmen, erneuert man im Sommer, wenn das Bassin aus dichtem Stein verfertigt ist, oder wenn man ein hölzernes Gefäss zur Aufbewahrung der Blutegel wählt, blos alle 4—8 Wochen das Wasser. Bei einem aus grobkörnigen Sandsteine gehauenen Behälter wird es so oft erneuert, als das Durchsickern des Wassers durch die Poren des Steines es erheischt. Im Winter hingegen, besonders aber wenn das Bassin an einem Orte aufgestellt ist, wo die Temperatur wenig über 0° R. steigt, muss alles Wasser über dem Erdreiche entfernt und der Schlamm blos in der natürlichen Feuchtigkeit gelassen werden."

„Das dritte Bedingniss endlich zu einer längeren Aufbewahrung der Blutegel ist die Ertheilung von Nahrung. — Obwohl diese Thiere lange Zeit, selbst über ein Jahr ohne Nahrung leben können, so ist es doch von grosser Wichtigkeit, besonders wenn man unausgewachsene Blutegel besitzt, ihnen zeitweise Nahrung zu verschaffen. Man lege von Zeit zu Zeit Thiere mit kaltem oder nur mit einem Safte versehene Thiere in den Behälter, damit die Blutegel an denselben ihren Hunger stillen können, was jedoch nur die kleinen oder die schon lange ohne Nahrung gewesenen mit Hast thun werden. Am zweckmässigsten und am leichtesten sich zu verschaffen sind Frösche oder Kröten, die man den Blutegeln preisgiebt, und an denen sich bald so viele, als nur Platz haben, anheften und alle Flüssigkeit aus denselben aussaugen. In wenigen Minuten regt sich der Frosch oder die Kröte nicht mehr, die Blutegel hingegen sieht man noch nach 24 Stunden an verschiedenen Orten des leblosen Körpers einige Atome von Flüssigkeit zur Stillung ihres Hungers suchen.

Um die Blutegel zum Kleinverbrauch zu erhalten, ohne zu starke Störung in dem Behälter zu verursachen, so sammle man in den Sommermonaten an schönen heitern Tagen jene Egel, die an der Oberfläche des Wassers sichtbar sind; im Winter hingegen, wo man nur einige Monate nöthig hat, sie nach der obigen Andeutung zu halten, wird ein Stück des feuchten Erdreichs herausgenommen und die in den Räumen desselben sich aufhaltenden Egel gesammelt, wobei zu bemerken ist, dass man bei nachfolgendem Bedarf immer nur die der früher durchsuchten angrenzende Region in Anspruch nimmt, nicht aber die Blutegel von einer andern Seite beunruhigt." *(B. R. XIX. p.* 322—330.)

Ueber den Amygdalingehalt der Pfirsichkerne und Kirschkerne, von Geiseler.

Aus den Versuchen des Verf. geht hervor, dass die Pfirsichkerne *(amygdalae amarae barbarae s. nuclei persicorum)* krystallisirbares Amyg-

dalin in ziemlich gleicher Menge wie die bittern Mandeln enthälten und daher in jeder Beziehung als Ersatzmittel der letztern gelten können. — Aus den Kirschkernen konnte kein krystallisirbares Amygdalin erhalten werden.

1) 12 Unzen von der harten Schale befreiter Pfirsichkerne wurden gröblich gepulvert und kalt ausgepresst. Sie lieferten nahe an 3 Unzen fettes Oel, das dem Mandelöl dem Aeusseren nach völlig gleich war. Der wieder gepulverte Rückstand wurde mit 48 Unzen Wasser angerührt, damit 12 Stunden lang bei gelinder Wärme in einer verschlossenen Flasche digerirt, das Ganze dann in eine Blase geschüttet, in der 56 Unzen Wasser bereits siedeten, der Helm schnell aufgesetzt und nach Verschliessung der Fugen 12 Unzen Flüssigkeit vorsichtig abdestillirt. Aus den 12 Unzen des Destillats hatte sich etwas ätherisches Oel abgesondert, das sich indessen nach einigen Stunden wieder auflöste. Es lieferte dann 1 Unze des Destillats mit salpetersaurem Silberoxydammoniak geprüft 4,1 Gran Cyansilber.

2) 500 Gran gepülverter Pfirsichkerne wurden, nachdem sie zwischen oft erneutem Löschpapier eine Zeitlang gepresst waren, mit Alkohol von 98 p. c. R. und zwar zweimal, jedesmal mit 2 Unzen ausgekocht und ausgepresst. Die erhaltene nochmals erhitzte und filtrirte Flüssigkeit hatte nach 24 Stunden Amygdalin in perlmutterartig glänzenden, weissen schuppigen Krystallen fallen lassen; es hatte sich aber auch noch fettes Oel abgeschieden. Als die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit bis auf $\frac{1}{8}$ ihres ursprünglichen Umfangs abgedampft und mit ihrem halben Volum Aether vermischt war, sonderte sich noch Amygdalin in kleinen Kryställchen ab, das auf einem Filtrum gesammelt und mit Aether abgewaschen wurde. Das sämmtliche erhaltene Amygdalin wurde nun zwischen Fliesspapier, dem es noch Oel mittheilte, gepresst, dann nochmals mit Aether abgewaschen, in siedendem Alkohol von 80 p. c. R. gelöst und nach dem Erkalten der heiss filtrirten Lösung in der bekannten Krystallform erhalten. Sein Gewicht betrug 15 Gran. Der Aether, welcher zur Abwaschung und Abscheidung des Amygdatins gedient hatte, war grün gefärbt und hinterliess nach dem Verdunsten ebenfalls grün gefärbtes fettes Oel, das also wahrscheinlich Chlorophyll enthielt. Das Amygdalin entwickelte mit einer Emulsion von süssen Mandeln sogleich nach geringer Erwärmung Blausäuregeruch, und in der Flüssigkeit bildete sich nach einem Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul, Ammoniak und Salzsäure sogleich Cyaneisen; mit concentrirter Schwefelsäure übergossen stellte auch dies Amygdalin eine anfänglich violett, dann dunkelpurpurroth gefärbte Flüssigkeit her.

3) 12 Unzen getrockneter, ein Jahr alter, an einem trocknen luftigen Orte aufbewahrt gewesener, von den harten Schalen aber nicht befreiter Kirschkerne wurden zerstossen und kalt ausgepresst. Sie lieferten nur

sehr wenig fettes Oel, das grösstentheils von dem Presstuche eingesogen war. Nachdem der Pressrückstand wieder gepulvert war, wurde damit wie bei Versuch 1 mit den Pfirsichkernen verfahren und durch Destillation von demselben ebenfalls eine Quantität von 12 Unzen Flüssigkeit abgezogen. Das Destillat war wasserhell, roch ziemlich stark nach Blausäure; 4 Unzen desselben lieferten aber mit salpeters. Silberoxydammoniak geprüft nur 3,8 Gran Cyansilber.

4) 500 Gran ebenfalls mit den harten Schalen versehener und eben so, wie die bei Versuch 3 angewendeten, beschaffener zerstossener Kirschkerne wurden, wie bei Versuch 2 die Pfirsichkerne, zwischen Löschpapier gepresst und dann auch mit Alkohol von 98 p. c. RICHTER ausgekocht. Aus der siedendheiss filtrirten alkoholischen Flüssigkeit hatte sich nach 24 Stunden ruhigen Stehens keine Spur von Amygdalinkrystallen ausgeschieden und auch nach 8 Tagen, während derer das geistige Fluidum in einer leicht bedeckten Schale in einem Zimmer von mittler Temperatur gestanden hatte und bis auf etwa 3 Drachmen Rückstand verdunstet war, zeigte sich noch keine Neigung zum Krystallisiren, wohl aber hatte sich etwas fettes grünlich aussehendes Oel abgesondert, während der übrige Theil der Flüssigkeit ein röthliches Ansehen angenommen hatte. Das Ganze wurde nun mit etwas mehr als der Hälfte Aether vermischt, dieser, der durch das fette Oel grünlich gefärbt war, abgegossen und die Abwaschung mit Aether, in dem das Zurückgebliebene sich nicht auflöste, mehrmals wiederholt, dann wurde es gelinder Wärme ausgesetzt, bis es nichts mehr an seinem Gewicht verlor, welches nur 20 Gran betrug. Es stellte eine syrupähnliche, röthliche Flüssigkeit dar, die auflöslich in Alkohol und Wasser, unauflöslich in Aether war, einen schwachen aber angenehmen Obstgeruch hatte und etwas bitterlich schmeckte. Einige Tropfen davon mit concentrirter Schwefelsäure vermischt schienen anfänglich die röthliche Farbe in eine dunkelrothe verändern zu wollen, später aber nahmen sie eine dunkelbraune und nach 24 Stunden eine schwarzbraune Färbung an. Eine kleine Menge wurde mit einer kleinen Portion einer erwärmten Emulsion von süssen Mandeln vermischt und augenblicklich fast entstand der Geruch nach Blausäure; dieser zeigte sich aber ebenfalls auch, als 5 Tropfen der Flüssigkeit in eine halbe Unze einer Emulsion aus süssen Mandeln getröpfelt und das Ganze erwärmt wurde; auch nahm dieser Geruch nach mehrern Stunden noch bedeutend zu und durch Eisensalz, Ammoniak und Salzsäure war der Cyangehalt deutlich nachzuweisen. — Das nach Verdampfung des Aethers zurückgebliebene fette Oel hatte eine grünliche Farbe, wie das durch Aether ausgezogene Pfirsichkernöl, zeigte aber den oben erwähnten Obstgeruch der amygdalinhaltigen Flüssigkeit in einem weit höheren Grade. *(B. R. XIX. S.* 289—300.)

Theorie der Ammoniakverbindungen und Betrachtungen über basische Salze, von Kane.

Im Folgenden sind die theoretischen Folgerungen enthalten, welche der Verf. aus seinen bisher mitgetheilten Versuchen über Ammoniakverbindungen und basische Salze ziehen zu müssen glaubt. Obgleich diese Theorie der Ammoniakverbindungen — die Amid-Theorie — schon bekannt und bereits von mehrern Seiten adoptirt worden ist, so wird doch ihre ausführliche Entwicklung durch den Verf. selbst nicht ohne Interesse sein.* Kane fasst seine Theorie in sieben Propositionen zusammen, deren erste eine Wahrheit enthält, welche schon vor dem Bekanntwerden der Amidverbindungen allgemein anerkannt war und werden musste, wenn gleich die üblichen Nomenclaturen ein Verkennen derselben zu verrathen schienen.

1) Die Wasserstoffsäuren sind keine eigentlichen Säuren, sondern der Wasserstoff vertritt in ihnen ganz die Stelle eines Metalls; er kann durch Metalle ersetzt werden und die Metallchloride haben häufig ähnliche saure und ätzende Eigenschaften, wie Salzsäure. Auch die Verbindungen der Metallchloride mit Metalloxyden sind ganz analog den Verbindungen der Salzsäure mit Wasser u. s. w.

2) Ammoniak ist ein Wasserstoffamidid, daher $= NH_2 + H$. Die festeste Basis der Amidtheorie bilden jedenfalls die Versuche von Gay-Lussac, Thénard und Davy, nach welchen es ausgemacht ist, dass Kalium, mit Ammoniakgas erhitzt, aus diesem genau so viel Wasserstoff entwickelt, als dieselbe Menge Kalium aus Wasser entwickelt haben würde, während eine Verbindung KNH_2 entsteht. Dumas wies die Existenz des Körpers auch im Oxamid nach, aber der feste Glaube an die alte Theorie liess ihn die daraus hervorgehende eigentliche Zusammensetzung des Ammoniaks vorkommen und annehmen, dass bei Bildung der Amidverbindungen das Ammoniakmolecül radikal zerstört und ein ganz neuer Körper gebildet werde. Auch die Untersuchungen der Verbindungen des Ammoniaks mit Salzen durch Heinrich Rose, welche die Analogie dieser Verbindungen mit den wasserhaltigen Salzen so klar zeigte, hätten auf die richtige Ansicht über das Ammoniak führen können, wenn nicht vor Kane's Arbeiten die Beispiele eigentlicher Amidverbindungen zu selten und zu wenig zweifellos gewesen wären. Dass bei der grossen Uebereinstimmung dieser letzten Untersuchungen der Umstand, dass das Amid ein rein hypothetischer Körper ist, nicht hindern kann, dessen Existenz anzunehmen, scheint klar zu sein. Frei-

---

* Wobei wir jedoch ausdrücklich bemerken, dass alle Stellen, welche etwas dunkel erschienen, fast wörtlich übersetzt worden sind.

D. Red.

lich müssen jetzt die Bestrebungen hauptsächlich auf Isolirung des Amids gerichtet sein.

3) Amid kann sich mit Metallen verbinden und die Metallamidide haben grosse Neigung, sich mit den Oxyden und Chloriden derselben Metalle zu verbinden. Die Bildung der Amidide des Kaliums und Natriums und die von dem Verf. nachgewiesenen Quecksilberverbindungen belegen diesen Satz hinlänglich.

4) Das Wasserstoffamidid (Ammoniak) kann ganz die Functionen des Wasserstoffoxyds verrichten, sei es als basisches oder als Krystallisationswasser, oder endlich als salinisches W. nach GRAHAM. Eine grosse Anzahl von Körpern, Sauerstoffsalze, Chloride, Jodide u. s. w., absorbiren viel Ammoniakgas und man bemerkt, dass nicht alle absorbirte Mengen mit gleicher Kraft zurückgehalten werden. Der grösste Theil geht stets bei 100° fort, der Rest weit schwerer, oft nicht ohne gänzliche Zerstörung des Körpers. Das Verhalten des Wassers ist vollkommen ähnlich. Sind solche Ammoniakverbindungen in Wasser löslich, so findet bei der Auflösung stets eine Veränderung statt, und der Körper kann nicht mehr krystallisiren, ohne zugleich Wasser und Ammoniak zu enthalten. So entsteht durch Behandlung von Kupferchlorür mit trocknem Ammoniakgas $CuCl + 3\,NH_3$; auf nassem Wege erhält man aber $CuCl + 2\,NH_3 + aq$; in der Hitze giebt jene Verbindung $2\,NH_3$, diese $NH_3 + aq$ ab, und in beiden Fällen bleibt $CuCl, NH_3$. — Die basischen Quecksilbernitrate geben die besten Beispiele von dem Ersatze des basischen Wassers durch Ammoniak. Man vergleiche die verschiedenen, zuletzt mitgetheilten Untersuchungen des Verf., deren Resultate eine einfache und ansprechende Erklärung nur in Annahme dieser Analogie zwischen Wasser und Ammoniak finden können. — Oft haben die Verbindungen des wasserfreien Ammoniaks mit wasserfreien Sauerstoffsäuren Anlass zu Discussionen gegeben. Das wasserfreie schwefels. Ammoniak ist der Grundtypus dieser Verbindungen. Es giebt zwei Ansichten über die Natur desselben; einmal nimmt man zwei Klassen ammoniakalischer Salze an = Ammoniaksalze und Ammoniumoxydsalze; das anderemal hält man die wasserfreie Verbindung für ein wasserhaltiges Amidid der schwefligen Säure, SO_2, NH_2, HO, so dass also bei der Vereinigung beide concurrirende Körper unter Wasserbildung zersetzt werden. — Letztere Ansicht ist von DUMAS aufgestellt worden, aber darum nicht haltbar, weil kein Grund vorhanden ist, in diesen Verbindungen die Existenz eines Wasseratoms zu vermuthen. — Ehe die erstere Ansicht widerlegt werden kann, ist es nöthig, einen Blick auf die Annahme zu werfen, welche das Ammoniak zu einer eigenthümlichen unabhängigen Base macht. Diese Annahme hat ihren Ursprung

in den ersten Zeiten der organischen Chemie, wo die Chemiker, fixe und flüchtige Alkalien neben einander stellend, sich mit der Beobachtung begnügten, dass es Ammoniaksalze gebe wie Kali- und Natronsalze, ohne sich um deren innere Constitution zu bekümmern. Indessen weisen die analytischen Fortschritte nach, dass alle Sauerstoffsalze des Ammoniaks Wasser enthielten, und der Begriff des eigenthümlichen basischen Vermögens des Ammoniaks gerieth in Vergessenheit. In der That, wenn man das prüft, was die systematischen Schriftsteller über die Verbindungen trockner Säuren mit trocknem Ammoniak sagen, so findet man, dass sie dieselben blos zusammengruppirt und neben die Ammoniumoxydsalze gestellt haben, ohne irgend eine bestimmte Ansicht über ihre Constitution zu äussern, selbst Berzelius. Um sie zu begreifen, ist aber auch eine Revision der Begriffe Base und Säure insofern nöthig, als man nicht allein den Sauerstoff und Schwefel, sondern auch, wie neuerdings schon öfter geschehen ist, dem Chlor, Jod und Brom, dem Cyan und endlich auch dem Amid das Vermögen zuschreibt, mit den Metallen und Wasserstoff Basen und Säuren zu bilden. — Die wasserfreien Ammoniaksalze erscheinen dann als völlige Analoga der Hydrate der Säuren. Und nimmt man die Davy-Dulong'sche Ansicht über die Säuren an, so wird auch gleich klar, warum z. B. das wasserfreie schwefels. Ammoniak Barytsalze nicht fällen kann. Das Hydrat der Schwefels. ist dann $SO_4 + H$, woraus $SO_4 + Ba$ auf die einfachste Art entsteht; das wasserfreie schwefels. Ammoniak ist aber dann $SO_3\,NH_2 + H$, was keinen schwefels. Baryt liefert, wenn H durch Ba ersetzt wird.

5) Das Ammoniumoxyd ist Wasserstoff — *Oxy*amidid, der Salmiak Wasserstoff — *Chlor*amidid. Die Hauptstütze der Ammoniumtheorie ist der vollständige Isomorphismus der Kali- und Ammoniaksalze, wozu die Existenz des sogen. Ammoniumamalgams kommt. Auch nach des Verf. Ansicht wird KCl durch NH_4Cl und KO durch NH_4O ersetzt, aber die innere Constitution dieser Körper wird anders aufgefasst. — Man kann nicht wohl annehmen, dass beim Zusammentreffen von trocknem Ammoniakgas mit Chlorwasserstoff ersteres sich mit dem Wasserstoff des letztern zu Ammonium verbinde, denn die Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff ist so stark, dass man durch dasselbe umgekehrt Ammoniak auf Stickstoff zurückführen kann; Chlor würde Ammonium und Amid in isolirter Gestalt vollständig zersetzen. Betrachtet man aber das Ammoniak als Wasserstoffamidid, so wird es sehr leicht, den Fall der Salmiakbildung mit den Fällen der Bildung von Oxichloriden u. s. w. zu parallelisiren; das Salmiak ist dann $HCl + HNH_2$; eine ganz analoge Verbindung $HgCl + HgNH_2$ findet sich im weissen Präcipitat, eben so $CuCl + HNH_2$; $ZnCl + HNH_2$ u. s. w., in welchen Verbindungen das Wasserstoffchlorid durch ein Metall-

chlorid ersetzt ist. Es gelang dem Verf. nicht, Salmiak mit Krystallwasser zu verbinden, wodurch eine den Körpern $HgCl + HgNH_2 + 2\,HgO$ und $CuCl + HO + 2\,CuO$ analoge Verbindung entstehen würde. — Dass das Ammoniumoxyd nur in den Sauerstoffsalzen bestehen kann, ist ein weiterer Beweis von der Einfachheit und Klarheit obiger Ansicht. Der Verf. hat gezeigt, dass die Amidide des Wasserstoffs und der Metalle bei ihrer Vereinigung mit Metalloxyden stets ziemlich complicirte Verbindungen erzeugen, selbst in den einfachsten Fällen, so z. B. $HgNH_2 + 2\,HgO + 3\,HO$; $2\,CuNH_2 + CuO + 6\,HO$; $2\,(Au\,3\,NH_2) + AuO_3 + 6\,HO$. Aehnlich complexer Natur müssen also auch die Molecüle des wässrigen Ammoniaks sein. Diese Eigenschaft erklärt die leichte Zersetzbarkeit desselben und die Schwierigkeit seine bestimmte Zusammensetzung zu ermitteln; nach Obigem würde die Formel des concentrirtesten Aetzammoniaks $= HNH_2 + 4\,HO$ sein, und es ist nicht möglich, das Ammoniumoxyd $HNH_2 + HO$ daraus zu isoliren. — Ist man über die Constitution des Salmiaks einig, so macht die Erklärung der Ammoniumoxydsalze mit Sauerstoffsäure gar keine Schwierigkeit, wenn man letztere als Wasserstoffverbindungen nach Davy ansieht. $HSO_4 + NH_2$ ist dem Salmiak ganz analog, eben so $CuSO_4 + HNH_2$; $ZnSO_4 + HNH_2$ u. s. w. — Gegen die Ansicht, dass Salmiak $= HCl + NH_3$ sei, hat Berzelius besonders eingewendet, dass sich der Salmiak mit wasserfreier Schwefelsäure verbinde und diese Verbindung erst in beträchtlicher Wärme in Salzsäure und wasserfreies schwefels. Ammoniak zerfalle. Indessen ist $SO_3 + (HCl, HNH_2)$ völlig analog dem gewöhnlichen schwefels. Ammoniak $SO_3 + (HO, HNH_2)$; ganz ähnlich besteht eine Verbindung $SO_3 + (CuO, HCl)$, welche in der Hitze in CuO, SO_3 und HCl zerfällt — gerade wie es $SO_3 + (CuO, HO)$ und $SO_3 + (CuO, HNH_2)$ giebt. Die von Aimé angedeutete Verbindung SO_3, HCl ist ganz dem Schwefelsäurehydrat analog.

6) Die gewöhnlichen Ammoniaksalze verbinden sich mit den Salzen der Kupfer- und Zinkgruppe, welche 2 Aequiv. Oxyd enthalten. Es ist bereits angegeben worden, dass alle im Wasser gebildete ammoniakalische Verbindungen von Kupfer, Zink und Nickel als Verbindungen gewöhnlicher Ammoniaksalze mit Wasser, oder Ammoniak betrachtet werden müssen, die ausserdem noch häufig Wasser enthalten; es bildet sich daher auch hier erst ein reines Ammoniaksalz und ein basisches Metallsalz. Beim Quecksilber entstehen dagegen unmittelbar Ammoniakverbindungen, wie ein von Ammoniak freies basisches Salz. — Trocknes Ammoniakgas wirkt ganz anders. Salpeters. Silber absorbirt zwar Ammoniakgas, aber lässt es in der Wärme vollständig wieder fahren; auf nassem Wege erhält man aber die von Mitscherlich und dem Verf. analysirte krystalli-

sirte Verbindung, welche in der Hitze salpeters. Ammoniak, Silber, Wasserstoff und Stickstoff giebt $= HO, NO_5, NH_3 + AgNH_2$. Die in den Abhandlungen des Verf. erwähnten Verbindungen des schwefels. Kupferoxyds und Zinkoxyds mit Ammoniak enthalten alle gewöhnliches schwefels. Ammoniak, verbunden mit Metalloxyd und Ammoniak, und oft auch noch Wasser. Die Eigenschaft der Ammoniaksalze, sich mit Krystallisationswasser oder demselben äquivalenten Molecülengruppen (Metalloxyden, Ammoniak) zu verbinden, tritt nicht blos in jenen Verbindungen, sondern auch in vielen andern vom Verf. untersuchten Körpern hervor, wie die aufgestellten Reihen deutlich gezeigt haben. — In allen diesen Fällen sind allemal 2 Aequiv. eines Metalloxyds der Magnesiareihe der Gruppe NN_3, HO, also auch einem Aequiv. Kali gleichgeltend; denn HNH_2 sowohl als HO ist äquivalent MgO, NH_4O aber ist äquivalent KO. Dieses interessante Verhältniss wird völlig bewiesen durch die Alaune, worin nicht die Thonerde durch ein anderes Sesquioxyd, sondern das Ammoniak durch ein Metalloxyd der Magnesiareihe (Eisenoxydul, Magnesia, Zinkoxyd, Nickeloxyd nach Klauer, Manganoxydul nach Apjohn und Kane) ersetzt ist; hier tritt für NH_3, HO stets MO, HO ein, während im Kalialaun nur KO ohne Wasser. Die allgemeine Formel, dem Ammoniakalaun ganz entsprechend, ist $(MO, SO_3, HO) + (Al_2O_3, 3SO_3) + 24$ aq. Bei 100° geben diese Alaune 18 aq. ab, bei 150° noch 6 aq., aber das letzte Aequivalent HO geht erst bei der Schmelzhitze des Bleis fort. Der Satz, dass KaO und NaO durch NH_3, HO oder $2\,MO$ oder MO, HO ersetzt werden, würde in seiner Allgemeingültigkeit noch durch Beispiele natürlicher Mineralien der Zeolithgruppe u. dergl. zu erweisen sein. Aus den bisher bekannt gewordenen Analysen hat der Verf. jedoch nur ein Beispiel der Art entnehmen können; es ist nämlich

$$\text{Natrolith} = NaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3 + 2\text{ aq.}$$
$$\text{Skolezit} = CaO, HO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3 + 2\text{ aq.}$$

Schon G. Rose hat bei Gelegenheit des Wernerits, in welchem Hartwell ohne Unterschied CaO und NaO als äquivalent angenommen hatte, auf die Ersetzung von NaO nicht durch CaO, sondern durch CaO, HO aufmerksam gemacht, und gezeigt, dass im Mesotyp und wahrscheinlich auch dem Chabasit u. s. w. dieses der Fall sei. — Aus den Untersuchungen des Verf. gehen übrigens noch bedeutende Beweise dafür hervor, dass basische Salze dadurch entstehen, dass das Wasser durch Metalloxyd zersetzt wird. Es ergiebt sich ferner daraus eine merkwürdige Uebereinstimmung der schwefelsauren und salpetersauren Salze, insofern von den Wasseratomen, mit welchen sie sich im neutralen Zustande verbinden, allemal einer fester gebunden ist, als die übrigen, so dass bei der Bildung basischer Salze es nicht nothwendig ist, dass allemal alle Wasseratome durch Metalloxyd ersetzt werden,

sondern auch nur einer oder der andere der beiden Theile diesen Ersatz erfahren kann. Schwefelsaure Salze sind im Allgemeinen = RO, SO_3, HO + 2 n HO, und die beständigsten basischen Salze dieser Reihe = RO, SO_3, RO + 2 RO. Die salpetersauren Salze sind RO, NO_5, HO + 2 HO und die basischen Verbindungen mit Magnesia, Quecksilberoxyd und Kupferoxyd haben gezeigt, dass daraus werden kann RO, NO_5, RO + 2 HO; RO, NO_5, HO + 2 RO; RO, NO_5, RO + 2 RO. Im Allgemeinen ergiebt sich für basische Salze der Satz, dass die Summe der Aequivalente RO und HO, welche sie enthalten, gleichkommen muss derselben Summe in einer der Formen, in welcher das neutrale Salz krystallisiren kann. — Die Chlorüre der Magnesiagruppe krystallisiren im Allgemeinen mit nur 2 Aeq. Wasser, aber in der basischen Verbindung, wo dieses Wasser durch Metalloxyd ersetzt ist, offenbart sich die Neigung derselben, noch ein viertes Atom und zwar HO, oder RO, oder HNH_2 aufzunehmen.

7) Könnte man dem Salmiak sein Chlor entziehen, so würde der restirende Körper ein Wasserstoffamidür *(sous-amidide)* H_2, NH_2 sein, so wie auf gleiche Weise der weisse Präcipitat ein dem Quecksilberoxydul analoges Quecksilberamidür Hg_2, NH_2 liefern würde. Bei diesem Salze drängt sich die Frage auf, welches ist die eigentliche Zusammensetzung eines zusammengesetzten Radikals? Bildet es eine Gruppe, welche nicht überschritten werden kann ohne ein Zerfallen in die Elemente? oder hat es eine symmetrische Zusammensetzung wie die ganze Masse, aus der es eliminirt wurde? Das Chlor im Salmiak ist offenbar mit einem Körper verbunden, welcher das Kalium ersetzen kann, und wäre man im Stande, das Chlor einfach auf einen andern Körper zu übertragen, so würde man das Ammonium isoliren können. Wir betrachten den Salmiak als $ClH + HNH_2$; durch Wegnahme von Cl müssen also $H_2 NH_2$ bleiben, ein Wasserstoffamidür, welches sehr wohl metallähnliche Eigenschaften haben könnte, wie z. B. die Oxydule *(sous-oxydes)* des Kupfers und Quecksilbers.* Eine Erweiterung dieser Ansicht würde die Möglichkeit des Ersatzes von einem Aequivalent eines Metalloxyds durch 2 Aequivalente eines andern erklären. Man hätte dann statt 2 RO vielmehr $(R_2 O) O$ zu schreiben. Es bliebe freilich in jedem Falle die Frage zu entscheiden, ob ein Metalloxyd als unmittelbare Verbindung des Sauerstoffs mit dem Metall, oder als Verbindung des Sauerstoffs mit dem niedern Oxyde zu betrachten sei. Letzteres würde sich dadurch entscheiden lassen, ob nach dem Atomgewichte das Oxyd 1 oder 2 Aequiv. Sauerstoff

---

* Also gewissermassen ein doppeltzusammengesetztes Radikal.

D. Red.

enthält. — Das Ammoniak in den Salzen lässt sich nun auch als Oxyd des Wasserstoffamidürs ansehen und die Ammoniaksalze z. B. $SO_3 + O\ (H_2 NH_2)$ wären dann stets basische Salze, denen der Magnesiareihe analog. Die Isomorphie und sonstige Uebereinstimmung der Kali- und Ammoniaksalze führt nun auf die Vermuthung, dass auch das Kalium ein ähnlicher Körper sein möge, wie das Ammonium $H_2\ NH_2$, und dass die Alkalien eben deshalb keine basischen Salze bilden können, weil ihre Salze bereits von Anfang an basische sind. *(Annal. de Chim. et de Phys. LXXII.* 1839. *Déc. p.* 337 — 379.)

Chem. Untersuchung der *Brayera anthelmintica*, von Wittstein.

Die S. 13 dieses Jahrganges angeführte *Bracera anth.* ist nichts anderes als die durch Brayer zuerst nach Europa gebrachte *Brayera anthelmintica* (vergl. Richards med. Botanik von Kunze Bd. 2. S. 877). Wittstein hat das Mittel auf die übliche Weise einer Untersuchung unterworfen und in 100 Th. der trocknen Pflanze gefunden: Fettes Oel und Chlorophyll 0,44, Wachs 2,02, bitterkratzendes Harz 6,25, geschmackloses Harz 0,77, Zucker 1,08, Gummi 7,22, eisengrünenden Gerbstoff 8,94, eisenbläuenden Gerbstoff 15,46, Pflanzenfaser 40,97, Asche 15,71 (die gewöhnlichen Salze und viel Eisenoxyd). — Interessant ist dabei das gleichzeitige Vorkommen zweier verschiedener Gerbstoffarten in derselben Pflanze; der eisenbläuende Gerbstoff wurde daraus geschlossen, dass der salzsaure Auszug mit Ammoniak einen grau violetten N. gab, welcher sich durch Essigs. verminderte und schwarzblau wurde; der Auszug enthielt also gerbs. Eisen. — Das bitterkratzende Harz, vielleicht der eigentlich wurmwidrige Bestandtheil des Mittels, wurde dadurch von Chlorophyll, Oel und Wachs befreit, dass man es mit Weingeist von 40 p. c. in der Wärme digerirte, nach Verlauf einer Stunde die klare Flüssigkeit noch heiss abgoss, auf den Rückstand wiederum Weingeist von derselben Stärke gab, und das Digeriren und Decantiren so lange fortsetzte, bis der zuletzt abgegossene Weingeist sich beim Erkalten nicht mehr trübte. Die ersten Auszüge erstarrten beim Kaltwerden zu einer weissen Gallerte. Sämmtliche Auszüge lieferten, zur Trockne verdunstet, den bitterkratzenden Stoff als ein trocknes grünlichweisses Harz, welches im Platinlöffel erhitzt zu einem grünen Liquidum schmolz, und in noch höherer Temperatur die den Harzen gewöhnlichen Verbrennungserscheinungen zeigte. In Weingeist von 80 p. c. löste es sich in der Wärme auf, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden. Essigsäure, sowie verdünnte Salzsäure lösten nicht mehr davon als Wasser. Ein Theil dieses

Harzes wurde in Weingeist von 80 p. c. gelöst und mit einer spirituösen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt. Es entstand eine schwache Trübung, und nach und nach setzten sich gelblichgrüne Flocken ab, welche durch Filtration getrennt, gewaschen und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, als gerbsaures Bleioxyd erkannt wurden. Die von den Flocken getrennte blassgelbe Auflösung trübte sich durch Abdampfen, und das bitterkratzende Harz schied sich, ohne mit Essigsäure verbunden zu sein, im unveränderten Zustande wieder aus. Wasser damit gekocht, zeigte keine Reaction auf Gerbstoff und war völlig neutral. Die spirituöse Auflösung des so gereinigten Stoffs war gleichfalls neutral. *(B. R. XXI. S. 24—35.)*

Darstellung reinen Cubebins, nach Steer.

Die von ihrem ätherischen Oele befreiten Cubeben werden durch Alkohol völlig extrahirt und sämmtliche Tincturen zusammen bis auf ein Viertel abdestillirt. Der Rückstand, um in der Folge mit dem Filtriren nichts mehr zu thun zu haben, wird dann noch einmal filtrirt und endlich durch fernere Destillation vom Alkohol befreit. Das auf diese Weise erhaltene Harz stellt man noch warm an einen kühlen luftigen Ort, bis nach mehrern Tagen alles zu einer krystallinischen Masse gesteht, welche man dann auf ein Colirtuch bringt, in Zeit von zwei Tagen das Weichharz grösstentheils abtropft, das harzige Cubebin hingegen zurückbleibt. Dieses letztere löst man hierauf im drei- bis vierfachen Gewichte kochenden Alkohols von 0,900 spec. Gew., entfernt dann die noch siedende Solution aus der Wärme, lässt das Gefäss einige Augenblicke ruhig stehen, bis sich alles Harz zu Boden gesetzt hat, decantirt noch heiss und lässt die Auflösung ruhig erkalten, wobei das Cubebin krystallisirt. Löst man die Krystalle noch einmal in starkem kochenden Alkohol unter Zusatz von thierischer Kohle und etwas Wasser, denn aus starkem Alkohol krystallisirt es nur griesicht, so erhält man beim Erkalten wunderschöne perlmutterglänzende blendendweisse Krystalle in langen Nadeln.

Das zurückbleibende Cubebenharz besitzt die Wirkung der Cubeben im hohen Grade und ist mithin nicht zu verwerfen.

Das nach obigem Verfahren dargestellte Cubebin hat folgende Eigenschaften: Es bildet feine und lockere weisse seidenartig glänzende Prismen oder Nadeln von etwa 2 Linien Länge, welche in kleinen Partien geruchlos sind, in Masse aber noch einen schwachen Cubebengeruch besitzen; obgleich sie geschmacklos sind, so zeichnet sich doch die alkoholische Solution des Cubebins durch einen bittern Geschmack aus. In kaltem Alkohol

sind die Krystalle nur wenig löslich, allein vom kochenden werden sie sehr leicht und in Menge aufgelöst, und beim Erkalten erfolgt die Krystallisation sehr bald. Durch Wasser wird die alkoholische Solution weiss milchig präcipitirt; in diesem feinzertheilten Zustande ist dann das Cubebin auch in kaltem Alkohol leicht löslich. *(B. R. XX. p.* 119—121.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung von Schwefelcyankalium. Die Bildung von Mellonkalium als Nebenprodukt bei Darstellung des Schwefelcyankaliums hat auch Reuss beobachtet. Er empfiehlt daher, bei Darstellung des letztern keine so grosse Hitze anzuwenden, als gewöhnlich. *(B. R. XIX. S.* 343.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Apotheken-Verkauf.

Die wohleingerichtete Apotheke einer freundlichen Stadt im Königreich Sachsen, reines Medizinalgeschäft, zu deren Uebernahme eine Anzahlung von 4000 Rthlrn. erforderlich ist, soll verkauft werden.

Der Apotheker E. Gressler zu Saalfeld in Thüringen.

Den Herren Apothekern und denen, die mit deren Geräthen und Waaren Handel treiben, zeige ergebenst an, dass vom 1sten des künftigen Monates die Preise der von mir verfertigt werdenden Korkspunde mit Holzdeckel (zum Verschluss weithalsiger Gefässe dienend) erhöht werden; die bis zu diesem Tage eingehenden Aufträge führe ich zu den jetzt geltenden Preisen aus.

Berichte und Aufzeichnung der Preise meines Fabrikates werden erst vom 1sten Juli d. J. an ausgegeben.

Hamburg, den 10. Juni 1840.

Ed. Siemers.

Apotheken in grossen und kleinen Städten sollen unter annehmbaren Bedingungen verkauft, auch können den Herren Gehülfen zu jeder Wechselungszeit gute Stellen empfohlen werden durch den Apotheker

Fr. Loefasz zu Danzig.

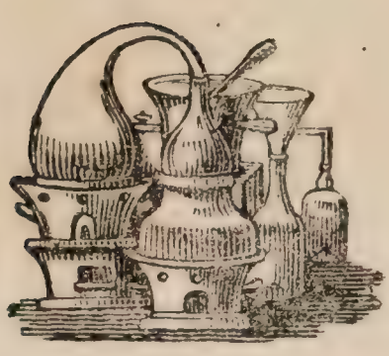
Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches

Central-Blatt

für

1840.



Eilfter Jahrgang.

Zweiter Band,
von No. 27. bis No. 56.

Mit einer Steindrucktafel.

Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.

Pharmaceutisches Central Blatt.

4. Juli 1840. № 27.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Untersuchung der Zuckerrunkelrübe von Braconnot. — Versuche den Arsenikanflug von Antimon zu unterscheiden, von Bischoff. — Schwefelmetalle und deren Zersetzung durch Chlorgas, von Fellenberg. — Methode zu Trennung der Beryllerde von der Thonerde und dem Eisenoxyd, von Gmelin. — Anilin, bas. Zersetzungsprodukt des Indigs, von Fritzsche. Kl. Mitth. *Succus Liquiritiae depuratus.*

Untersuchung der Zuckerrunkelrübe von Braconnot.

Péligot hat ein sehr einfaches Verfahren zu Untersuchung der Runkelrüben angegeben; er trocknet zuerst die Rüben und bestimmt den Wassergehalt, der trockne Rückstand wird mit kochendem Alkohol von 0,83 erschöpft und dann wieder getrocknet — der Gewichtsverlust ist Zucker; darauf wird der Rückstand mit kochendem Wasser erschöpft; das Ungelöste nennt P. Holzfaser, das Aufgelöste Eiweiss. Br. erhielt auf diese Weise aus der schlesischen Zuckerrübe 84,2 Wasser, 10,6 Zucker, 2,1 Eiweiss, 3,1 Faser.

Der sogenannte Zucker stellte eine bräunliche, allerdings an Krystallen reiche, aber auch viel hygroskopische, unkrystallisirbare Substanz enthaltende Masse dar. Die getrocknete Rübe zieht daher auch sehr schnell Feuchtigkeit an und muss schnell pulverisirt werden. Alkohol von 0,83 giebt durch Kochen mit dem Pulver eine bräunlichgelbe Tinctur, welche sich beim Erkalten trübt und eine Art Melasse, später auch einige Krystalle giebt. Die melassenartige Flüss. giebt beim Eintrocknen einen gummiartigen, hygroskopischen Rückstand, welcher beim Verbrennen nur eine Spur alkalischer Asche hinterlässt, aus seiner wässrigen Lösung von Kalkwasser und Barytwasser gefällt wird, auch von neutr. und bas. essigs. Blei. In kaltem Alkohol von 33° B. löst sich der Syrup vollständig auf, aber lauer Weingeist von 39° B. theilt ihn in zwei Theile; der auflösliche, braungelbe besteht aus krystallisirbarem und unkrystallisirbarem hygroskopischen Zucker; der unlösliche ist braun, gummiartig, unkrystallisirbar, aber süss. Fällt man die wässrige

Lösung des Syrups mit Barytwasser und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelsäure, so erhält man ein fast geschmackloses, mit Salpeters. keine Schleims. lieferndes, aus seiner wässrigen Lösung durch Kalkwasser und Barytwasser vollständig fällbares Gummi. Die vom Niederschlage abfiltrirte süsse Flüss. liefert nur wenige Zuckerkrystalle. Es ist also wahrscheinlich hier eine sehr innige Verbindung von Zucker mit einer gummiartigen, die Krystallisation verhindernden, aber mit Hülfe des Zuckers in Alkohol löslichen Substanz vorhanden. Diese Verbindung vermindert die Menge des wirklich krystallisirenden Zuckers sehr.

Das sogenannte Eiweiss ist kein solches, wie schon aus seiner Löslichkeit in kochendem Wasser hervorgeht. Es ist durchsichtig, gelblich, spröde, neutral, an der Luft unveränderlich, von fadem Geschmack, verhält sich in der Hitze wie ein schwach stickstoffhaltiger Körper, giebt eine etwas kalihaltige Asche. Die wässrige Lösung ist dick, schleimig, wenig klebend; giebt mit Gerbstoff einen weissen, gummiartigen, in heissem Wasser wieder auflöslichen Niederschlag, wird von Säuren und Erdsalzen nicht, aber von Metallsalzen vollständig gefällt; mit sehr wenig Kalkwasser giebt sie, ohne sich zu trüben, eine sehr feste Gallerte; Kalkwasserüberschuss erzeugt aber einen kleisterartigen, völlig unlöslichen Niederschlag. Mit etwas Kali versetzt giebt sie ebenfalls eine Gallerte, aus welcher Salzsäure Pectin mit allen seinen bekannten Eigenschaften abscheidet. — Da aber reines Pectin nicht von Gerbsäure gefällt wird, so behandelte man die Lösung dieses sogenannten Eiweisses mit Kali, zersetzte die Gallerte durch Salzsäure, schied das Pectin ab und engte die Flüss. sehr ein; Alkohol schlug dann erst etwas Gummi und dann eine stickstoffhaltige, bräunliche, aus ihrer wässrigen Lösung durch Gerbsäure fällbare Substanz nieder. — Der Verf. hat sich überzeugt, dass dieses Pectin nur aus dem Marke der Rübe kommt, denn der ausgepresste Saft enthält keine Spur davon. Es ist aber in dem Marke in einer etwas schwerlöslichen Form vorhanden, da es von kaltem Wasser fast gar nicht ausgezogen wird.

Péligots Holzfaser ist ein schwärzlicher Körper, welcher ausser der Holzfaser in der That alles Eiweiss der Wurzel enthält, wie man sich durch Behandlung mit alkalischem Wasser überzeugen kann. — Die Péligotsche Analysirungsmethode giebt also nur sehr summarische Resultate.

Saft der Runkelrübe. Kocht man den ausgepressten Rübensaft, so coagulirt er nicht, wie die meisten eiweisshaltigen Pflanzensäfte, weil er keine Kalksalze enthält; ein geringer Zusatz eines Kalksalzes bewirkt sogleich die Coagulation beim Kochen und man erhält eine noch weit weniger gefärbte Flüss., als der gewöhnliche geläuterte Saft. Diese giebt beim Abdampfen sehr viel krystallisirten Zucker mit nur wenig Wasser. Sättigung der freien

Säure durch etwas Kali oder Kalk vermehrte die Zuckerausbeute nicht. Man kann sogar auch durch Zusatz von Essigsäure die Coagulation des Saftes beim Kochen befördern, und es wird dabei die Ausbeute an krystallisirtem und fast ungefärbtem Zucker nicht beeinträchtigt. — Das in diesen Fällen niedergeschlagene Eiweiss ist grau, getrocknet schwarz, lässt sich mit Wasser zu einer gleichförmigen Flüss. anrühren, welche von Kalkw., Barytw. und Metallsalzen, auch Säuren, besonders in der Hitze, stark gefällt wird. In alkalischem W. löst sich dieses Eiweiss auf, die Lösung wird von allen Säuren, ausser Essigs. und Phosphors. gefällt. Auch in Ammoniak löst es sich und wird aus dieser Lösung von denselben Substanzen gefällt, wie aus Wasser. Kochender Alkohol nimmt daraus ein gelblichweisses Fett auf, welches sich durch wiederholte Anwendung von Alkohol in eine körnige, wachsähnliche Substanz und eine gelbliche, in alkalischem Wasser lösliche, unkrystallisirbare fette Säure trennen lässt. Der Rückstand des Eiweisses giebt beim Einäschern eine Asche, welche nur aus kohlens. und phosphors. Kalk mit Eisenoxyd besteht.

Aepfels. Kalk, welchen Payen im Rübensafte annimmt, kann darum nicht vorhanden sein, weil der Saft oxals. Kali enthält, wie man sich durch Untersuchung des von Chlorcalcium im Safte gebildeten Niederschlags überzeugen kann. — Dampft man den Rübensaft zur Extractdicke ein und zieht ihn mit kochendem Alkohol aus und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser, so setzt dieses ein weisses Pulver von basisch phosphorsaurer Magnesia ab. — Durch Einäschern des abgedampften Saftes erhält man eine gelbliche Asche, in welcher sich kohlens., schwefels., etwas phosphors. Kali, Chlorkalium und bas. schwefels. Magnesia finden. Behandelt man den durch Essigs. wie oben geläuterten Saft mit kohlens. Ammoniak, so erhält man leicht Krystalle von phosphors. Ammoniak-Magnesia. — Der Faserstoff enthält oxals. und phosphors. Kalk und nur sehr wenig Magnesia. *(Ann. de Ch. et de Ph. LXXII.* 1839. *Dec. p.* 428—444.)

Versuche, um den nach der Marsh'schen Methode erhaltenen Arsenik-Anflug von Antimon zu untersuchen, von Bischoff, Apotheker in Zwickau.

Der auf einer reinen Porzellanplatte nach Marsh durch reducirtes Arsenikwasserstoffgas erhaltene metallische Anflug hatte in der Mitte ein schwärzliches Ansehen, welches nach dem Rande hin ins Bräunliche überging, wahrscheinlich durch die verschiedene Dünnheit der Lagen und folglich verschiedene Brechung der Lichtstrahlen bedingt.

Bringt man auf den erhaltenen Metallspiegel einen Tropfen der concentrirten Chlornatronflüssigkeit (Bleichflüssigkeit von Labarraque), so wird der Anflug augenblicklich und vollständig aufgelöst, ohne die geringste Spur auf der Porzellanplatte unaufgelöst zurückzulassen.

Es wurde die Gegenprobe gemacht mit der erhaltenen Auflösung der metallischen Arsenikanflüge, und dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure etwas übersättigt. Ein Strom von Schwefelwasserstoff, der hindurch geleitet wurde, erzeugte eine gelbe Färbung der Flüssigkeit, die durch einen Zusatz von Ammoniak wieder verschwand, und daher die Gegenwart von Arsenik bestätigend. Die Arsenikanflüge wurden auf directem Wege erhalten, aus einer Auflösung eines Grans arseniger Säure in 4 Unzen destillirten Wassers, die mit arsenikfreier verdünnter Schwefelsäure und arsenikfreiem Zink in Berührung gesetzt wurde.

Durch Behandeln einer Lösung von arseniger Säure und Brechweinstein wurde das gebildete antimonhaltige Arsenikwasserstoffgas auf gewöhnliche Weise reducirt, um den metallischen Anflug einer vergleichenden Prüfung zu unterwerfen. Derselbe zeigte bei einer genauen Untersuchung mit unbewaffnetem Auge an einzelnen Stellen ein an Farbe und Structur verschiedenes Ansehen. Diese Stellen zeichneten sich durch eine hellere metallisch glänzende Farbe aus, und näherten sich schon mehr einem krystallinischen Gefüge; sie waren meistens von dem vorher beschriebenen schwärzlichen Arsenikanfluge umgeben. Wurden nun diese Metallspiegel mit derselben concentrirten Chlornatronflüssigkeit in Berührung gebracht, so löste sich der schwärzliche Anflug sofort gänzlich darin auf, während dieses Lösungsmittel auf die bezeichneten helleren Stellen keinen Einfluss zu haben schien, indem weder Farbe noch Gestalt noch Grösse irgend eine Veränderung erlitt, selbst da nicht, wo nur Spuren davon zugegen waren, und demnach der Metallspiegel die grösste mögliche Zertheilung und Dünne der Lagen darbot. Selbst nach Verfluss von 24 Stunden, während welcher Zeit die Flüssigkeit damit in Berührung gestanden, und nach Verdunstung des Wassers durch das zurückgebliebene Salz bedeckt war, konnte nicht die geringste Veränderung des metallischen Anfluges bemerkt werden. Es scheint demnach, dass bei der Reduction des antimonhaltigen Arsenikwasserstoffs oder des arsenikhaltigen Antimonwasserstoffs, eine Legirung beider Metalle nicht stattfindet, da man durch das unbewaffnete Auge schon beide Körper von einander zu unterscheiden im Stande ist. Die Lösung, welche zur Erzeugung der Wasserstoffverbindung verwendet wurde, enthielt in 4 Unzen $\frac{1}{2}$ Gran arseniger Säure und $\frac{1}{2}$ Gran Brechweinstein. Ganz in Uebereinstimmung mit dem Vorhergehenden, ergaben sich die hierauf gemachten Versuche mit reinem Antimonwasserstoffgas, welches aus der Lösung eines Grans Brechweinstein in

4 Unzen destillirten Wassers entwickelt wurde. Die metallischen Anflüge waren ihrem äusseren Ansehen nach den in dem gemischten Anfluge bezeichneten Stellen ganz ähnlich; ihre Farbe, welche mit mehr Bestimmtheit hier beobachtet werden konnte, ging vom Hellgrau ins Bläuliche über. Ohne den geringsten Erfolg wurden dieselben der Wirkung derselben Chlornatronflüssigkeit unterworfen, denn es konnte nicht die geringste Veränderung wahrgenommen werden.

Dasselbe Verhalten der Chlornatronflüssigkeit zu Antimon und Arsenik bestätigten auch angestellte directe Versuche. Während mehrerer Tage wurden bei mittlerer Lufttemperatur von + 12 — 15° R. 10 Gran dieser Metalle fein gepulvert, jedes für sich, mit 500 Gran der Chlornatronflüssigkeit in einem Kölbchen in Berührung gelassen. Von Anfang bis zu Ende des Versuchs, der 12 Tage dauerte, wurde in der das Spiessglanz enthaltenden Flüssigkeit keine Veränderung bemerkt, während nach kurzer Zeit schon die Arsenikmischung den specifischen schwachen Chlorgeruch verloren hatte, und das Vermögen, vegetabilische Pflanzenfarben zu bleichen, nicht mehr besass. Beide Flüssigkeiten wurden nun abfiltrirt, die Filter gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Nach Abzug des bekannten Gewichts des Filtrums ergab sich beim Arsenik ein Gewichtsverlust von 4,5 Gran, da der Rückstand 5,5 wog. Das Gewicht des Antimons hingegen hatte sich nicht verändert, denn die verwendeten 10 Gran wurden im Filtrum wieder gefunden.

Beide Flüssigkeiten wurden nun mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und Schwefelwasserstoff so lange hindurchgeleitet, bis kein Niederschlag sich weiter bildete; beide lieferten gelbe Niederschläge, wovon der eine aus der mit Spiessglanz behandelten Flüssigkeit erhaltene durch eine viel geringere Menge sowohl als auch durch seine hellere Farbe sich auszeichnete. Bei näherer Prüfung ergab sich derselbe als aus reinem Schwefel bestehend. Der zweite Niederschlag, aus der mit Arsenik behandelten Flüssigkeit erhalten und in viel reichlicher Menge vorhanden, nachdem derselbe in Ammoniak gelöst und durch Säuren wieder gefällt worden, trug alle Kennzeichen des neuen Schwefelarseniks.

Die bei diesen Versuchen angewendete Chlornatronflüssigkeit (unterchlorigsaures Natron) war nach der Vorschrift von Labarraque, wie sie sich in Geiger's Handbuch der Pharmacie, neu bearbeitet von Liebig, S. 387 aufgezeichnet befindet, bereitet und besass das spec. Gew. = 1,109.

Da die Prüfungsmethode so einfach ist und jedem zu Gebote steht, so erhält das Verfahren von Marsh dadurch einen noch höheren Werth. *(Originalmittheilung.)*

Ueber einige Schwefelmetalle und deren Zersetzung durch Chlorgas, von Fellenberg.

Die bei den folgenden Versuchen vom Verf. angewendete Methode war folgende: Das zu untersuchende Schwefelmetall wurde gewöhnlich gerade vor dem Versuche in der zur Zersetzung dienenden Kugelröhre in einem Strome trocknen kohlensauren Gases bei mässiger Erwärmung getrocknet, mit der tarirten Kugelröhre gewogen, und nun diese letztere mit dem Chlorentwicklungsapparat in Verbindung gesetzt. Letzterer bestand in einer Florentiner Flasche, in welcher aus einem Gemische von Braunstein und Kochsalz mittels verdünnter Schwefelsäure Chlor entwickelt wurde. Dieses wurde in einer Chlorcalciumröhre getrocknet und in diesem Zustande über das Schwefelmetall geleitet. Um die Gasentwicklung regelmässig und hinlänglich stark zu unterhalten, wurde die Flasche durch eine kleine, auf 3 bis 4 Zoll von deren Boden entfernte Oellampe erwärmt, jedoch so, dass das Gemisch nicht zum Kochen erhitzt wurde. War nun die Kugelröhre mit Chlorgas gefüllt und alle Luft ausgetrieben, so wurde die Einwirkung des Gases auf das Schwefelmetall ebenfalls durch Wärme unterstützt, was bald durch eine kleine Oellampe, bald durch die Argand'sche Weingeistlampe erreicht wurde. Da es bei diesen Versuchen nicht um das Aufsammeln des Chlorschwefels zu thun war, der sich bilden musste, so destillirte dieser ab und wurde nach beendigter Zersetzung durch einen verstärkten Chlorgasstrom vollends aus dem Apparat entfernt. Sobald der Versuch zu Ende war, was man daran erkannte, dass sich kein Chlorschwefel mehr bildete, oder dass das Chlormetall seine bekannte Farbe zeigte, und sich nicht mehr veränderte, wurden die Lampen entfernt und das Chlorür im Gase erkalten gelassen, dieses vermittels kohlensauren Gases aus der Kugelröhre entfernt und nun diese letztere mit ihrem Inhalte gewogen.

1) Schwefelrhodium wurde dargestellt, indem man Rhodium mit Kochsalz mengte und nun Chlorgas über das erhitzte Gemenge leitete, bis es dunkelroth war. Das Doppelsalz löste sich in Wasser vollkommen zur dunkelrosenrothen Flüssigkeit auf, die filtrirt und in einer verschlossenen Flasche mit Schwefelwasserstoffgas gefällt wurde. Der im Vacuo getrocknete gehörig ausgewaschene Niederschlag bestand nach einem Röstversuche aus:

Rhodium	76,515	1	At.	76,405
Schwefel	23,485	1	.	23,595
	100,000			100,000

war also Einfach-Schwefelrhodium.

Von diesem Schwefelrhodium wurden nun 0,102 Grm. im Chlorgase erhitzt, bis die ganze Masse rosenroth geworden war und sich nicht weiter

veränderte. Das erkaltete Chlorrhodium wog 0,131 Grm., besteht daher aus:

Rhodium	59,49	1 At.	59,54
Chlor	40,51	2 -	40,46
	100,00		100,00

Das so erhaltene Rhodiumchlorür ist schön rosenroth, unlöslich in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure; im Kochen mit ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es nicht verändert, eben so wenig durch längere Einwirkung von Chlorgas bei erhöhter Temperatur. In einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, wird es zu Metall reducirt, während sich Chlorwasserstoffgas entwickelt; das Metall bleibt mit seiner rein weissen Farbe zurück.

2) Schwefelpalladium wurde dargestellt durch Auflösen eines Stückchens Palladiumblech in Königswasser, Niederschlagen der Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas und Behandeln des Niederschlags, wie es beim Schwefelrhodium angegeben worden ist. Das Schwefelpalladium war schwarz, ins Bläuliche spielend und von halbmetallischem Glanze.

Es enthielt:

Palladium	75,65	1 =	76,798
Schwefel	24,35	1 =	23,202
	100,00		100,000

Von diesem Schwefelmetall wurden 0,076 Grm. in der Kugelröhre in Chlorgas erhitzt. In der obern Wölbung der Kugel sublimirte sich ein schönes rosenrothes Chlorür, während Chlorschwefel abdestillirte; was sich nicht sublimirte, bildete ein dunkel granatrothes krystallinisches Kügelchen. Das erhaltene Chlormetall wog nach dem Versuche 0,097 Grm. Demnach besteht das Chlorpalladium aus:

Palladium	60,20	1 At.	60,07
Chlor	39,80	2 -	39,93
	100,00		100,00

Das Palladiumchlorür löst sich langsam, aber vollständig und ohne allen Rückstand, im Wasser zur dunkel gelblichrothen Flüssigkeit auf; das sublimirte Salz ist sehr schön zart rosenroth gefärbt, das geschmolzene hingegen krystallinisch und dunkel granatroth. Auch dieses Salz zersetzt sich leicht, wenn man es in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, und giebt metallisches Palladium.

3) Schwefeliridium wurde auf zwei verschiedene Weisen bereitet; nämlich auf trocknem Wege durch Glühen von Iridium mit Schwefel und kohlensaurem Kali oder Natron, und auf nassem Wege durch Fällen von Natriumiridiumchlorid mit Schwefelwasserstoffgas. Von beiden wurden Proben analysirt und als Doppelt-Schwefeliridium IrS^2 erkannt.

Iridium	75	75,92	1 At.	75,41
Schwefel	25	24,08	2 -	24,59
	100	100,00		100,00

Mit diesen beiden Sorten von Schwefeliridium stellte man eine grosse Menge von Zersetzungsversuchen an; konnte aber bei keinem der Versuche Resultate erlangen, die so genau mit der theoretischen Zusammensetzung des Chlormetalls übereinstimmten, wie dieses bei den beiden vorhergehenden Chlorüren der Fall war.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Theoret.
Iridium	81,06	81,87	78,80	78,95	76,70	73,78	73,587
Chlor	19,94	18,10	21,20	21,05	23,30	26,22	26,413
							100,000

Es muss dabei erwähnt werden, dass man kein sicheres Kennzeichen hat, woran man erkennen kann, dass die Zersetzung des Schwefeliridiums vollständig ist; denn das gebildete Chlorür ist braun wie das Schwefeliridium, und das Glas der Kugelröhre bedeckte sich endlich so sehr mit einem Sublimat, und färbt sich so stark, dass man nichts dadurch erkennen kann. Endlich darf man nicht zu lange nach Beendigung der Entwicklung von Chlorschwefel die Zersetzung fortsetzen, weil sonst zu viel des sublimirenden Salzes gebildet und aus der Röhre mit fortgeführt würde. — Folgendes sind nun die Eigenschaften des so erhaltenen Iridiumchlorürs. Es ist dunkelbraun, ins Olivengrüne spielend, krystallinischen Ansehens und etwas glänzend; in dem Agatmörser zerrieben, scheint es sehr zähe zu sein und hängt sich sehr fest an den Mörser an. Zu bemerken ist, dass dieses Chlorür, mit kaltem oder warmem Wasser behandelt, fast immer dasselbe schwach gelblich färbt, sich aber nicht weiter darin löst oder verändert. Diese gelbliche Lösung mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, lässt, nach Abscheidung des Schwefelmetalls und zur Trockne verdunstet, nichts zurück; was also ein Beweis ist, dass das Lösliche von einer geringen Menge einer höhern Chlorstufe des Iridiums herrührt, oder endlich, dass es eine besondere lösliche Modification des unlöslichen Chlorürs ist. Das mit Wasser behandelte Chlorür kann mit Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser, ja selbst mit Schwefelsäure zur Trockne verdunstet werden, ohne sich im Geringsten zu verändern. Eben so wenig wirken darauf Lösungen von Kalihydrat oder von kohlensaurem Kali. Beim Glühen mit trocknem kohlensauren Kali hingegen wird das Chlorür unter Abscheidung von Iridiumoxydul, das dunkelgrau ist, zersetzt. Im Wasserstoffgas geglüht, zersetzt sich das Iridiumchlorür nur langsam, unter Bildung von salzsaurem Gase.

4) Schwefelplatin stellte man auf zwei Arten dar: 1) indem man Platinchloridlösung mit Schwefelwasserstoffgas zersetzte und das erhaltene

Schwefelmetall unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure trocknete; und 2) indem man Platinsalmiak mit Schwefelblumen mengte und in einem verschlossenen Porcellantiegel glühte, bis nichts Gasförmiges mehr entwich. Erstere Verbindung war schwarz und glänzend, letztere matt, schwarz, und schwammartig und weich anzufühlen. Beide waren = PtS_2:

Platin	74,63	75,31	1 =	75,41
Schwefel	25.37	24.69	2 =	24,59
	100,00	100,00		100,00

Durch Chlorgas wurde kein Platinchlorür gebildet.

5) Schwefelgold. Salpetersäurefreie Goldchloridlösung wurde mit Schwefelwasserstoffgas in der Kälte zersetzt, das abfiltrirte Schwefelgold unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure getrocknet, in einem Strome von kohlensaurem Gase zur Austreibung der Feuchtigkeit schwach erhitzt, und nun ein Zersetzungsversuch durch Chlorgas vorgenommen, wobei sich sogleich Dämpfe von Chlorschwefel entwickelten, die abzudestilliren fortfuhren, während das Schwefelgold immer heller wurde, bis es zuletzt als reines metallisch glänzendes Gold (81,5 p. c.) in der Röhre zurückblieb.

6) und 7) In Bezug auf Schwefelsilber und Schwefelblei fand man die bekannte Bildung von Chlormeten bestätigt.

8) Schwefelkobalt stellte man dar, indem man reines rosenrothes, kohlensaures Kobaltoxyd mit Schwefelblumen und kohlensaurem Kali mengte und nun bei starker Weissglühhitze glühte. Nach dem Auslaugen der gebrannten Masse blieb ein graphitgraues, metallisch glänzendes krystallinisches Schwefelkobalt zurück, das nach gehörigem Aussüssen und Trocknen an der Luft in einem verschlossenen Gefässe zur Austreibung aller Feuchtigkeit stark geglüht wurde. Es bestand aus:

Kobalt	55,45	2 =	55,01
Schwefel	44,55	3 =	44,99
	100,00		100,00

Von diesem Schwefelkobalt wurden nun 0,310 Grm. mit Chlorgas behandelt; die Masse, welche erst graulich-schwarz war, wurde nach und nach bläulich grünlich, krystallinisch, mit einem halbmetallischen Glanze, wie ihn gewisse Federn zeigen, und wog nun 0,381 Grm. — Das erhaltene krystallinische Chlorkobalt wurde an der Luft schon nach 5 Minuten, erst am Rande, dann nach und nach durch die ganze Masse schwach rosenroth, veränderte sich aber dann nicht weiter; in diesem Zustande löste es sich sehr schnell im Wasser auf, während sich das krystallinische, nicht roth gewordene weniger schnell auflöste. Bei sehr starker Rothglühhitze und starkem Chlorgasstrome sublimirte sich fast die ganze Masse an der obern Wölbung und an den kälteren Theilen der Kugelröhre, in schönen, mit blaugrünen

Farben spielenden, glänzenden Krystallflittern, die aber an feuchter Luft schnell zusammenfielen.

9) Schwefelnickel, dargestellt wie Schwefelkobalt, war dunkel eisengrau, zart anzufühlen und metallisch glänzend. Es bestand aus:

Nickel	51,28	1	=	52,11
Schwefel	48,72	2	=	47,89
	100,00			100,00

Mit diesem Doppelt-Schwefelnickel stellte man zwei Zersetzungsversuche an, die sehr leicht und schnell von Statten gingen. Das gebildete Chlornickel war hell strohgelb, halbmetallisch glänzend, und fast ganz in der Wölbung der Kugelröhren, in Form von leichten Krystallflittern sublimirt. Es bestand aus:

Nickel	45,20	45,32	1	=	45,57
Chlor	54,80	54,68	2	=	54,49
	100,00	100,00			100,00

Das auf diese Weise erhaltene Chlornickel verändert sich nicht merklich an der Luft, nach einiger Zeit jedoch wird es hellgrün gefärbt, und löst sich alsdann leicht zur grasgrünen klaren Flüssigkeit auf. Das gelbe Chlorür löst sich hingegen nur sehr langsam im Wasser auf. Im Aeussern gleicht es übrigens sehr dem Musivgold, fühlt sich weich und talkartig an, und scheint, so wie auch das Kobaltchlorür, sich, ohne zu schmelzen, zu verflüchtigen.

10) Schwefelmangan erhielt man durch Glühen von reinem kohlensauren Manganoxydul in einem Strome von trocknem Schwefelwasserstoffgas, bis es ganz grasgrün geworden war und sich nicht mehr zu verändern schien. Von diesem Schwefelmangan behandelte man 0,191 Grm. mit trocknem Chlorgas. Der Versuch dauerte, bis der Inhalt der Kugel in eine geschmolzene, rosenrothe, durchsichtige Perle von Manganchlorür verwandelt war, die nach dem Erkalten zur krystallinischen Masse erstarrte und 0,275 Grm. wog, also aus 43,9 Mangan und 56,1 Chlor bestand.

11) Schwefelchrom stellte man dar durch Glühen von reinem grünen Chromoxyd mit kohlensaurem Kali und Schwefel. Die geglühte Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht, wobei das Schwefelchrom zurückblieb. Es war dunkel schwarzgrau, graphitartig anzufühlen, krystallinisch und von schwachem metallischen Glanze. Um es zu analysiren, glühte man es mit einem Gemische aus gleichen Theilen Salpeter und kohlensaurem Kali. Die geglühte Masse war schön gelb und löste sich mit der gleichen Farbe im Wasser auf. Die Lösung wurde mit Salzsäure neutralisirt und aus der Flüssigkeit die Schwefelsäure mit Chlorbaryum niedergeschlagen. Man erhielt:

Chrom	53,50	2 =	53,83
Schwefel	46,50	3 =	46,17
	100,00		100,00

Mit diesem Schwefelchrom stellte man eine ziemliche Anzahl Versuche an, die aber, wegen der Flüchtigkeit des gebildeten Chlorchroms, nicht ganz befriedigende Resultate gaben. Wurde nämlich der Zersetzungsversuch ohne Anwendung von Hitze angestellt, so zersetzte sich das Schwefelchrom nur unvollständig; war die Hitze etwas zu stark, so wurde ein Theil des Chromchlorürs durch den Strom von Chlorgas aus der Röhre weggeführt.

Das erhaltene Chromchlorür enthielt 64,8 Chlor und 35,2 Chrom; es zeichnete sich durch eine schöne, ins Rosenrothe ziehende dunkle Pfirsichblüthfarbe aus, die manchmal auch ins helle Veilchenblau streifte. Das ganze Salz war krystallinisch, und zum Theil von der Wölbung der Kugel als schöner Ueberzug sublimirt. Dieses Chlorür besitzt einige merkwürdige Eigenschaften. An der Luft gelassen, wird es schnell feucht, aber ohne seine Farbe zu verändern; behandelt man das feucht gewordene Salz mit Wasser, so wird dieses schwach, aber schön grün gefärbt, ohne dass sich das rothe Salz darin auflöst. Das ungelöste und getrocknete Salz wird nun nicht mehr feucht und hält sich ganz unverändert. Diese schwachgrüne Auflösung verhält sich in allen ihren Reactionen wie salzsaures Chromoxyd. Das trockne Chlorür kann mit Salzsäure, mit Salpetersäure, mit concentrirter Schwefelsäure und mit Königswasser digerirt und gekocht werden, ohne dass es sich dabei auflöst oder zersetzt; ja diese Säuren können alle von dem Chlorür abgeraucht werden, ohne dass es dabei verändert würde. Dagegen wird es im Kochen mit starken Auflösungen von ätzenden oder kohlensauren fixen Alkalien schnell und leicht zersetzt, unter Abscheidung von Oxydhydrat. An der Luft geröstet, wird das Chlorür schnell grün unter Verlust von Chlor, und in Oxyd verwandelt, welches nun ebenfalls die in Säuren unlösliche Modification darbietet.* *(Pogg. Ann. L. p. 61—80.)*

Methode zu Trennung der Beryllerde von der Thonerde und dem Eisenoxyd, von C. G. Gmelin.

Reine salzsaure Beryllerde löst sich in einem Ueberschuss von kalter kaustischer Kalilauge vollkommen auf; wird aber die Flüssigkeit erhitzt (es ist nicht nothwendig, sie bis zum Sieden zu erhitzen), so scheidet sich die Beryllerde, wenn die Flüssigkeit hinreichend mit Wasser verdünnt ist,

---

* Vergl. H. Rose Centralbl. 1838. 863.

so vollständig aus, dass, wenn die abfiltrirte Flüssigkeit zuerst mit Salzsäure, hierauf mit Ammoniak übersättigt wird, keine Spur des Niederschlags entsteht. Die aus ihrer Auflösung in Kalilauge ausgeschiedene Beryllerde hat ihre Auflöslichkeit in kalter Kalilauge gänzlich verloren. Wird dagegen Beryllerde aus ihren Auflösungen in Säuren durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen, hierauf mit kochendem Wasser wiederholt ausgewaschen, oder mit Wasser, unter Zusatz von kaustischem Ammoniak, längere Zeit gekocht, so wird sie dadurch ihrer Fähigkeit in kalter kaustischer Kalilauge sich aufzulösen, nicht verlustig, vielmehr löst sie sich darin mit grösster Leichtigkeit auf. Die Beryllerde geht, wenn sie durch Kochen ihrer Auflösung in Kali niedergeschlagen wird, keine Verbindung mit dem Kali ein; denn wenn man die gut ausgewaschene Erde in Salzsäure auflöst, die Auflösung durch kaustisches Ammoniak niederschlägt, die abfiltrirte Flüssigkeit abdampft und den Rückstand glüht, so bleibt keine Spur einer feuerbeständigen Substanz zurück.

Wenn man die Beryllerde in einem Ueberschuss einer sehr concentrirten Kalilauge auflöst, so trübt sich die Auflösung beim Kochen nicht; wird sie aber mit einer gewissen Wassermenge gemischt, so trübt sie sich beim Kochen schwach; filtrirt man die Flüssigkeit und setzt mehr Wasser zu, so erfolgt stärkere Trübung beim Kochen, bis endlich alle Beryllerde ausgeschieden ist, und bei fortgesetztem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser keine weitere Trübung der Flüssigkeit beim Kochen mehr erfolgt.

Kohlensaures Ammoniak, welches das aus seiner Verbindung mit Säuren durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagene Beryllerdehydrat leicht auflöst und dessen man sich gewöhnlich zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde bedient, löst von der aus der Auflösung in Kalilauge durch Kochen ausgeschiedenen Beryllerde so gut wie gar nichts auf, auch wenn eine grosse Menge einer concentrirten Lösung desselben lange und wiederholt mit der Erde digerirt wird; eben so ist sie in kohlensaurem Kali, womit sie digerirt wird, in diesem Zustand ganz unlöslich. In Säuren dagegen löst sich eine solche, in kaustischem Kali und in kohlensaurem Kali und Ammoniak unlösliche Beryllerde mit grösster Leichtigkeit auf, und wenn sie aus dieser Auflösung durch Ammoniak ausgeschieden wird, so ist sie jetzt sowohl in kaltem kaustischen Kali als in kohlensaurem Kali und Ammoniak wieder auflöslich.

Wird salzsaure Beryllerde mit einer kalten wässrigen Lösung von einfachkohlensaurem Kali versetzt, so löst sich der Niederschlag in einem Ueberschuss des kohlensauren Kali's wieder vollkommen auf. Wird die concentrirte Auflösung gekocht, so scheidet sich nur wenig Beryllerde aus; sie scheidet sich aber in bedeutender Menge aus, wenn die Flüssigkeit mit vielem Was-

ser verdünnt und dann gekocht wird. Doch ist, auch wenn man eine sehr grosse Wassermenge zugesetzt hatte, die Ausscheidung nicht ganz vollständig, indem aus der abfiltrirten und mit Salzsäure gesättigten Flüssigkeit durch kaustisches Ammoniak noch Spuren von Erde niedergeschlagen werden.

Die aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali durch Kochen ausgeschiedene Beryllerde ist schwer auszuwaschen; sie verschleimt das Papier und das Abwaschwasser läuft äusserst langsam ab. Vollkommen ausgewaschen entwickelt sie mit Salzsäure nicht die geringste Spur von Gas. Wird ihre Auflösung in Salzsäure durch Ammoniak niedergeschlagen und die abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, so verflüchtigt sich der Rückstand beim Erhitzen vollkommen. In wässrigem kaustischen Kali löst sich die aus kohlensaurem Kali durch Kochen ausgeschiedene Beryllerde in der Kälte vollkommen auf, und aus der mit Wasser verdünnten Auflösung wird die Beryllerde beim Kochen ebenfalls vollständig ausgeschieden. Die Beryllerde scheidet sich mithin beim Kochen ihrer Auflösung in kaustischem Kali in einer andern Modification aus, als beim Kochen ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali; im ersteren Fall ist sie nämlich in kalter kaustischer Kalilauge unauflöslich, im letzteren auflöslich.

Zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde bietet sich nun folgende sehr einfache Methode dar: Die salzsaure Auflösung beider Erden wird mit einer kalten kaustischen Kalilauge so lange versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder völlig verschwunden ist, worauf die mit Wasser gehörig verdünnte Flüssigkeit eine Viertelstunde lang im Sieden erhalten wird; die ausgeschiedene Beryllerde wird ausgewaschen, geglüht und gewogen, die Thonerde aber aus ihrer Auflösung in Kali auf die gewöhnliche Weise ausgeschieden. Hat man beide Erden im Zustand von Hydrat, wie sie z. B. aus ihrer Auflösung in Salzsäure durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen werden, so kann man sie zuerst mit einer starken Kalilauge erhitzen, hierauf die Flüssigkeit mit Wasser verdünnen und einige Zeit im Sieden erhalten.

Ist, wie gewöhnlich, den beiden Erden Eisenoxyd beigemengt, so ist folgendes Verfahren das beste: Die salzsaure Auflösung wird mit kalter kaustischer Kalilauge so lange versetzt, bis das ausgeschiedene Eisenoxyd eine hellbraune Farbe hat, die bei weiterem Zusatz von Kali nicht dunkler wird; hierauf wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und eine Viertelstunde lang im Sieden erhalten. Die ausgeschiedene eisenhaltige Beryllerde wird auf einem Filter ausgewaschen, geglüht und gewogen, die in der Kalilauge aufgelöste Thonerde aber auf die gewöhnliche Weise ausgeschieden. Die eisenhaltige Beryllerde wird hierauf mit Salzsäure digerirt, in welcher sie sich im geglühten Zustande zwar langsam, aber voll-

ständig auflöst, der Ueberschuss der Säure durch Abdampfen grösstentheils entfernt, hierauf die Flüssigkeit mit einer concentrirten Kalilauge gelinde erwärmt, bis das Eisenoxyd mit der ihm eigenthümlichen Farbe und flockig sich ausgeschieden hat, worauf es ausgewaschen, geglüht und gewogen wird. Zieht man sein Gewicht von dem der eisenhaltigen Beryllerde ab, so erhält man das Gewicht der reinen Beryllerde. *(Pogg. Ann. L. p.* 175—181.)

Anilin, ein basisches Zersetzungsprodukt des Indigs, von Fritzsche.

Durch eine höchst concentrirte Aetzkali- oder Aetznatronlauge wird Indigpulver sogleich in eine braunrothe Salzmasse verwandelt, welche das Kalisalz einer neuen später zu untersuchenden Säure enthält. Erhitzt man dieses Salz weiter, so bläht es sich auf und es destillirt neben ammoniakhaltigem Wasser eine ölartige Flüss. über, welche durch Umdestilliren unter Zurücklassung von etwas Harz 18—20 p. c. von der Menge des angewendeten Indigs eines farblosen Oeles giebt.

Dieses Anilin hat ein spec. Gew. = 1,028, bricht das Licht stark, riecht aromatisch und unangenehm, löst sich wenig in W., in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether; an der Luft wird es gelb gefärbt und verharzt. Es nimmt etwas Wasser auf, kann aber durch Destillation wieder davon befreit werden. Es siedet bei 228° C. — Schwefel wird von siedendem Anilin reichlich gelöst, aber beim Erkalten wieder in Krystallen abgeschieden; Jod wird ebenfalls aufgelöst, die Lösung erstarrt aber beim Erkalten zu einer näher zu untersuchenden Salzmasse. Salpetersäure zersetzt das Anilin, dabei entsteht vorübergehend ein grüner oder blauer Körper, welcher ebenfalls noch näher zu untersuchen ist. Chromsäure erzeugt noch in ziemlich verdünnten, selbst sauren Anilinauflösungen einen dunkelgrünen oder schwarzblauen, stets chromoxydhaltigen Niederschlag. — Das Anilin enthält keinen Sauerstoff; es besteht aus:

C	78,25	78,05	78,32	12 =	77,63
H	7,54	7,60	7,48	14 =	7,40
N	14,68	14,98	—	2 =	14,97
	100,47	100,63			100,00

Atomgewicht 1181,616.

Das Anilin giebt mit Sauerstoffsäuren nur unter Aufnahme eines Wasseratoms, mit Wasserstoffsäuren ohne Wasser Salze, welche zum grossen Theil krystallisiren, wie z. B. schwefelsaures, phosphorsaures, salpetersaures, oxalsaures, weinsaures und salzsaures Anilin. Analysirt wurden das oxalsaure und salzsaure Salz.

Oxalsaures Anilin fällt als weisses, in Weingeist unlösliches Pulver nieder, wenn man alkoholische Lösungen von Anilin und Oxalsäure vermischt. Durch Auflösen in heissem Wasser und Erkaltenlassen erhält man es gut krystallisirt. Es besteht aus:

C	61,81	61,53	14 =	61,25
H	5,74	5,80	16 =	5,71
N	10,21		2 =	10,14
O			4 =	22,40
				100,00

hat also die Formel $C_{12} H_{14} N_2 + C_2 O_3 +$ aq. Durch Chlorcalcium wurden in zwei Versuchen 25,87 — 26,10 p. c. Oxalsäure abgeschieden; die Rechnung verlangt 25,92 Oxalsäure, 6,44 Wasser, 67,64 Anilin.

Salzsaures Anilin wird direct erhalten und aus Wasser, in dem es leichtlöslich ist, unkrystallisirt. Es enthält 6,09 Wasserstoff und 27,97 Salzsäure. Die Formel $C_{12} H_{14} N_2 + Cl_2 H_2$ verlangt einerseits 6,09 Wasserstoff, andrerseits 27,81 Salzsäure und 72,19 Anilin. *(Bullet. de Pétersb. VII. No. 12.)*

Kleinere Mittheilungen.

Succus Liquiritiae depuratus. Steer hält folgende Reinigungsmethode des *Succ. Liquir.* für die vollkommenste: Er lässt den in der Kälte gepulverten und gesiebten *Succ. Liquir.* in eiskaltes Wasser in einem Topfe einrühren und dieses Umrühren eine ganze Stunde unaufhörlich fortsetzen. Nach kurzer Ruhe setzen sich die unauflöslichen Theile bald zu Boden, und die klare Extractsolution lässt sich rein abgiessen. Dieses Rühren mit frischen Portionen kalten Wassers, Sedimentiren und Decantiren wird zwei- bis dreimal wiederholt, bis das Wasser nichts mehr aufnimmt, worauf die sämmtlichen Auszüge sogleich inspissirt werden. Auf diese Weise erhält er das sämmtliche im Succus enthaltene Extract von vorzüglicher Klarheit. *(B. R XXI. S.* 117—118.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.

Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Pharmaceutisches Institut in Dresden.

Den 1sten October dieses Jahres beginnt in unserm Institute wieder ein neuer Cursus; diejenigen Herren Pharmaceuten, welche gesonnen sind, daran Theil zu nehmen, ersuchen wir hiermit, sich baldigst bei uns zu

melden, damit wir die bessern Wohnungen für dieselben reserviren können. Das Vertrauen, welches uns bisher schon so vielfach bewiesen worden ist, verpflichtet uns zu dankbarer Anerkennung und wird uns stets in unserm Streben ermuntern, die Einrichtungen unsers Instituts immer mehr zu vervollkommnen.

Dr. *O. R. Abendroth.*
Dr. *Fr. Holl.*

Hoffmann & Eberhardt

in

Berlin

Jägerstrasse No. 42, *Ecke der Oberwallstrasse*

empfehlen hierdurch ihr vollständig assortirtes Magazin:

pharmaceutischer, chemischer und physikalischer Geräthschaften und Apparate; meteorologischer, mineralogischer, geognostischer, mathematischer, optischer u. medicinisch-chirurgischer Instrumente.

Sie übernehmen die vollständige Einrichtung und Erneuerung von Apotheken, von Laboratorien und physikalischen Cabinetten für Gymnasien, Real- und Gewerbeschulen und ähnlicher Institute. Ein genaues, 84 Seiten haltendes, Preisverzeichniss über sämmtliche Verkaufsartikel, die sie nur in der grössten Vollkommenheit anfertigen lassen, ist von ihnen unentgeldlich in Empfang zu nehmen. Sie werden darauf bedacht sein, jeden Auftrag, durch die sorgfältigste Ausführung und stets im Interesse der resp. Herren Besteller zu realisiren.

Apotheken-Verkauf.

Eine Apotheke mit bedeutenden Realitäten in einer der grössern Städte Baierns, zu deren Uebernahme circa 13,000 Gulden erforderlich sind, soll Familienverhältnisse wegen verkauft werden.

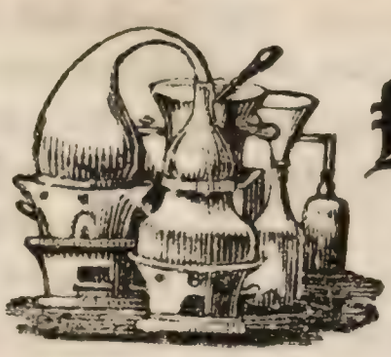
Nähere Nachricht hierüber ertheilt

der Apotheker E. Gressler zu Saalfeld in Thüringen.

Ein erfahrner Apotheker, der bereits seit längerer Zeit eine Apotheke verwaltet und sich sowohl hierüber, wie über seine früheren Verhältnisse durch vortheilhafte Zeugnisse legitimiren kann, sucht wegen eingetretener Veränderung zu Michaelis oder Neujahr die Administration einer Apotheke. Darauf Reflectirende werden freundlichst gebeten, Adressen *sub B. franco* der Expedition dieses Blattes zu senden.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



11. Juli 1840. № 28.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Methode zu Analysirung alkalihaltiger Silikate, von Abich. — Beiträge zu Kenntniss der Beryllerde, vom Grafen F. Schaffgotsch. — Verhalten der Citronensäure in der Hitze, von G. L. Crasso.

Kl. Mitth. Darstellung von zweifach arseniks. Kali. — Darstellung von wasserfreiem Eisenchlorid. — Analyse der Faeces eines 6 Tage alten Säuglings. — Analyse des Mineralwassers von Szczawnica.

Methode zu Analysirung alkalihaltiger Silikate, von Abich.

Der Verf. wurde durch chemisch-geognostische Untersuchungen zu möglichster Vervollkommnung der auf Anwendung des kohlensauren Baryts als Aufschliessungsmittel gegründeten Analysirungsmethode alkalihaltiger Silikate geführt. Indem wir die durch dieselbe gewonnenen analytischen Resultate, als dem unserm Blatte fremden Gebiete der eigentlichen Oryktochemie angehörend, bei Seite lassen, können wir doch die Methode selbst nicht übergehen.

Um den zur Aufschliessung mittels kohlens. Baryts nöthigen sogenannten Sefström'schen Ofen zu construiren, bedient man sich am besten zweier hessischer Tiegel, deren Höhe zu der des Ofeninnern sich wie 1 : 3 verhält, und zwar von einer möglichst starken Sorte, von denen der eine für öfter zu wiederholenden Gebrauch als permanente Basis dient. In den andern, zur Aufnahme des Platintiegels bestimmten, bringt man eine passende Unterlage, die am besten aus Charmotte, und zwar von einer solchen Höhe geschnitten wird, dass sie dem darauf zu bringenden Platintiegel einen Stützpunkt gerade in der Mitte des grossen Tiegels anweist. Da bei dem Schmelzen des Baryts nur unter Umständen ein sehr geringes Steigen der Masse stattfindet, so genügt ein Platintiegel von mässiger Grösse. — Ist die Mischung von 1 Th. des gepulverten Silikats mit 4 Th. kohlens. Baryt in letzteren eingetragen und der gut schliessende Deckel fest aufgedrückt, so dass der volle Tiegel, ohne Gefahr des Herabfallens, am gut befestigten Griffe des Deckels

auf und nieder gehoben werden kann, so wird er, von der vorerwähnten Charmotteunterlage durch ein Stück Platinblech getrennt, eingesetzt. Den hessischen Umfassungstiegel verschliesst man nun mit einem starken, etwas übergreifenden Deckel, lutirt denselben mit der durch Wasser zu einem zähen Brei angerührten Mischung von 3 Th. fein gepulverter Charmotte und 1 Th. Aetzkalk, und bringt den Apparat in möglichst wagerechter Stellung auf die Unterlage in den Ofen. Die Feuerung beginnt nun langsam, und zwar mit gut ausgestäubten Holzkohlen, so lange, bis der allmälig bis oben anzufüllende Ofen, bei Unterhaltung eines schwachen Zuges, und mit ihm der hessische Tiegel sich in voller Gluth befinden. — Nun erst wendet man zur raschen Erzeugung einer starken Weissglühhitze die volle Stärke des Blasebalges an, und füllt den Ofen, sobald der Deckel des Tiegels wieder sichtbar wird, mit gleichförmig zertrümmerten, die Grösse eines Kubikzolles nicht übersteigenden Coaks, welche vorher sorgfältig von Trümmer, Klein und Staub gereinigt worden. — Die Natur des zu untersuchenden Fossils bestimmt die Dauer der Schmelzhitze. Bei Mineralien, welche hinsichtlich der Schmelzbarkeit etwa mit dem Feldspath auf gleicher Stufe stehen, genügen 8 bis 10 Minuten. Andere, und namentlich solche, welche wenig oder gar keine Alkalien enthalten, von denen durch zu langes Verweilen in der Weissglühhitze durch Verflüchtigung etwas verloren gehen könnte, dürfen 15 Minuten im Feuer bleiben. Sobald nun die Coaks bis unter den Deckel des Tiegels verzehrt sind, reinigt man den ersteren vermittels eines kleinen Blasebalges von der darauf liegenden Asche, und hebt mit einer passenden Zange vorsichtig den Deckel ab, dessen leicht schmelzbarer Kitt sehr gut los lässt; hierauf wird der Platintiegel, in der Regel noch weissglühend, entfernt und zur Erkaltung hingestellt. Hat nun die Masse beim Oeffnen noch ein körniges und kein zusammengeschmolzenes oder schaumig verschlacktes Ansehen, oder ist man aus Mangel an Uebung seiner Sache noch nicht ganz gewiss, so lässt sich der Tiegel leicht wieder einsetzen und noch einige Minuten im augenblicklich wieder zu erzeugenden Weissgluthfeuer erhalten, wobei der Deckel des Umfassungstiegels wieder aufschmilzt.

Rathsam ist es, den Ofen möglichst frei und nur in mässiger Höhe zu placiren, damit man nach Bedürfniss sich dem Feuerraum von allen Seiten ungehindert nähern könne, was besonders dann nöthig ist, wenn die anzustellenden Versuche eine Gluth erfordern, bei welcher der hessische Tiegel schneller als man glaubt weich wird, und dann rasch zusammensinkt, wenn man nicht aufpassen und von allen Seiten mit geeigneten Werkzeugen zu Hülfe kommen kann. Das zu zerlegende Mineral braucht niemals geschlämmt zu werden, auch nicht bei den härtesten in der Natur vorkommenden Verbindungen; ein mässig fein geriebenes Pulver genügt unter jeder Bedingung,

sobald es mit der vierfachen Menge kohlensauren Baryts vermengt ist. Leicht zersetzbare Körper lösen sich schon bei drei Theilen. Es ist rathsam, den anzuwendenden Baryt genau abzuwägen, bei dessen Bereitung aus reinem, mehrmals umzukrystallisirenden Chlorbaryum ein möglichst sorgfältiges Aussüssen zu empfehlen ist, indem bei noch vorhandenem kohlensauren Ammoniak ein noch entsprechender Antheil Chlorbaryum schon beim mässigen Glühen wieder gebildet wird.

Die geschmolzene Masse, deren Aussehen sehr verschieden sein kann, und welche dem ungeübten Blick oft für unvollkommen aufgeschlossen erscheinen kann, — was sie aber niemals ist, wenn in der angegebenen Weise verfahren worden, wird gleich nach dem vollständigen Erkalten durch leichtes Drücken aus dem Tiegel entfernt und in einer mässig grossen Porcellanschale, mit concentrirter Salzsäure reichlich übergossen, einer gelinden Wärme, am besten im Wasserbade, ausgesetzt. Die Einwirkung der Säure ist heftig und die vollständige Lösung erfolgt augenblicklich, wobei es gut ist, die Schale vermittels eines hinlänglich grossen Uhrglases zu bedecken. Sobald sich die Masse in einen dicken Brei verwandelt hat, in welchem der Glasstab nichts Festem mehr begegnet, wird sie mit einer zur Auflösung nur etwas mehr als hinreichenden Quantität Wasser versetzt und nach wiederholtem Umrühren alsbald der Verdunstung im Wasserbade zur staubigen Trockne überlassen. Eine stärkere Erwärmung anzuwenden, ist unter keiner Bedingung rathsam. Die Kieselerde wird nun wie gewöhnlich abgeschieden.

Die von der sorgfältig ausgesüssten Kieselerde geschiedene Lösung, deren Volum wenigstens zur Hälfte des Inhalts der grössten Bechergläser durch Wasser vermehrt werden muss, wird nunmehr durch concentrirtes Ammoniak, welches keine Spur von kohlensaurem Ammoniak enthalten darf, gefällt, und nach vorhergegangener, durch Erwärmung unterstützter Senkung des gebildeten Niederschlags möglichst rasch, auf hinlänglich grossem Filtrum filtrirt, auf demselben vermittels der Spritzflasche in die Enge getrieben und sorgfältig ausgewaschen, welcher Process als beendigt zu betrachten ist, wenn geringe Mengen des Wassers, welche zur späteren Anwendung zurückgestellt worden, durch verdünnte Schwefelsäure keine Trübung mehr erleiden. Der getrocknete, scharf geglühte und gewogene Niederschlag wird hierauf fein gepulvert, mit Zurücklassung der Filtrirasche in concentrirter Salzsäure gelöst und die Trennung der verschiedenen Basen auf die bekannte Weise vorgenommen. Die vom bernsteinsauren Eisen getrennte Flüssigkeit wird jedoch zurückgestellt.

Enthält nämlich die zu untersuchende Verbindung auch Talkerde neben der Thonerde, so wird ein geringer Antheil einer Verbindung beider Erden, mit Kieselerde gemengt, sowohl bei der Auflösung des durch Ammoniak be-

wirkten Niederschlages wie auch bei Wiederauflösung des durch Kali ungelöst gebliebenen Rückstandes zurückbleiben, wenn derselbe nicht sehr anhaltend in der ätzenden Lauge digerirt worden war. Nur durch anhaltendes starkes Kochen in Salzsäure kann diese Verbindung gelöst werden. — Enthält das zu untersuchende Mineral Titansäure und ist dieselbe durch vorsichtiges Abdampfen der ersten sauren Lösung berücksichtigt worden, so wird der grössere Theil derselben sich jenen Verbindungen beigesellen, von welchen er indess nur unvollkommen getrennt werden kann.

Sämmtliche vom Ammoniakniederschlage getrennte Laugen, mit Inbegriff derjenigen, welche vom bernsteinsauren Eisen getrennt worden, werden nunmehr in einer sehr geräumigen Schale bis zu einem mässigen, dem früheren vor der Fällung durch Ammoniak wenigstens gleichkommenden Volum eingedampft, und nach der Trennung eines bisweilen sich abscheidenden geringen, durch Zusatz von Salzsäure nicht verschwindenden Präcipitats von Kieselerde im Becherglase, welches zur Vorsicht in eine leere Porcellanschale zu stellen ist, auf dem Sandbade stark erhitzt. Aus dem Gewichte des zum Aufschliessen angewendeten kohlensauren Baryts wird nunmehr die zur Zerlegung desselben nothwendige Quantität Schwefelsäure berechnet, dieselbe im möglichst concentrirten Zustande abgewogen und, durch die zurückgestellten schwefels. Reste des Aussüssungswassers verdünnt, langsam der Flüssigkeit zugesetzt. Noch bevor sich der grobkörnige Niederschlag vollständig gesenkt hat, wird, zur Vermeidung des Stossens der Flüssigkeit, auf dem Boden des stark erhitzten Glases, letzteres zur Abkühlung hingestellt. Die Aufgabe ist nunmehr, in der jetzt hinlänglich geklärten Flüssigkeit ein solches Verhältniss der Schwefelsäure zu dem noch immer vorhandenen geringen Antheil von Chlorbaryum herzustellen, dass letzterer in möglichst geringem Ueberschuss vorhanden bleibt. Je vollkommener man diese Aufgabe löst, um so mehr wird der Gang der weiteren Untersuchung erleichtert.

Nach Abscheidung des schwefelsauren Baryts werden die Laugen einer raschen Verdampfung überlassen, und zuletzt im Wasserbade bis zur gänzlichen Vertreibung der freien Chlorwasserstoffsäure eingedickt. Nach mässiger Verdünnung mit Wasser bewirkt man nun durch frisch bereitetes Schwefelwasserstoffammoniak, die Fällung etwa vorhandenen Mangans, und trennt hierauf die Kalkerde vermittels oxalsauren Ammoniaks.* — Das jetzt beim Eintrocknen erhaltene Salzgemenge, dessen Volum um so geringer sein wird, je sorgfältiger man früher einen nutzlosen Ueberschuss von Ammoniak vermieden hat, wird in einer niemals bis zum Glühen gesteigerten Hitze, am besten auf der stark erwärmten Kapelle, durch langsame Verdampfung von

* Der grösste Theil des im Ueberschuss gelassenen Baryts fällt mit dem Kalk als oxalsaures Salz, und muss von demselben getrennt werden.

dem beigemengten Salmiak befreit. Die trocknen Salze digerirt man mit verdünnter Salzsäure, und wägt, nachdem die saure Lösung in einer tarirten Platinschale zur Trockniss verdunstet worden, die ganze Menge des erhaltenen, allein aus Chlorverbindungen bestehenden Salzes, welches neben dem geringen Antheil des nach der Fällung des Kalks noch gebliebenen Baryts und den vorhandenen Alkalien noch Talkerde enthalten kann.

Man wägt jetzt eine Quantität krystallisirten essigsauren Silbers ab, welche hinreichen würde, um ein dem Salzgemenge etwa gleichkommendes Gewicht an Chlornatrium zu zerlegen, und schüttet dasselbe nach und nach in eine, zu seiner Auflösung gerade hinreichende Menge kochenden Wassers. Die Lösung dieses in kaltem Wasser schwerlöslichen Salzes erfolgt, durch fortgesetztes Umrühren unterstützt, sehr schnell. Die gleichfalls von heissem Wasser aufgenommenen Salze mit dieser Lösung kochend vermischt, erzeugen einen Niederschlag, der sich, aber auch nur bei dem angegebenen Verfahren, sogleich vollständig senkt. In der klaren Flüssigkeit lässt sich nun der nöthige geringe Ueberschuss an essigsaurem Silber, vermittels einer Lösung desselben Salzes, leicht erkennen. Man trennt denselben, nach vollständiger Erkaltung der vom Chlorsilber abgeschiedenen Flüssigkeit, durch eine geringe Menge von Schwefelwasserstoffwasser, oder besser durch unmittelbare Einwirkung des genannten Gases selbst.

Die später durch Abdampfen und Glühen erhaltene kohlensaure Baryt- und Talkerde wird sorgfältig gewogen, und hierauf die Talkerde als schwefelsaures Salz bestimmt.* Die kohlensauren, nunmehr ganz reinen Alkalien werden als Chlormetalle gewogen, und hierauf die Trennung vermittels Chlorplatin, welches man aus reinen Platinsalzen selbst bereitet haben muss, da das käufliche fast immer unrein ist, mit ganz besonderer Beachtung der Vorsichtsmassregeln vollzogen, dass die Abscheidung des Kali dann erst als vollständig bewirkt betrachtet werde, nachdem wiederholtes Verdampfen des im Ueberschuss mit Chlorplatin versetzten Chlornatrium im Wasserbade keinen Niederschlag mehr wahrnehmen liess. Ist das Chlorplatin chemisch rein und möglichst neutral, so genügen zwei Operationen vollständig, lässt man es aber bei einer bewenden, so wird der Kaligehalt immer zu klein angegeben werden. Die vom Kali getrennte alkoholische Flüssigkeit muss, der freiwilligen Verdunstung überlassen, in deutlichen Krystallen von Natriumplatinchlorid anschiessen — hat sich auch hierbei kein Kaliumplatinchlorid abgeschieden, so ist die Trennung beider Alkalien absolut gewesen. (*PGG. Ann. L. p.* 125—137.)

---

* Glüht man die essigsauren Salze in einer Porcellanschale, so braucht man den Ueberschuss an Silber gar nicht weiter abzuscheiden; man erhält ihn als fein reducirtes Silber bei den kohlensauren Salzen zurück.

Beiträge zu Kenntniss der Beryllerde, vom Grafen F. Schaffgotsch.

Das Hydrat, welches aus den Auflösungen der Beryllerde in Säuren durch Ammoniak gefällt wird, ist dem Thonerdehydrat zum Verwechseln ähnlich, und wenigstens eben so voluminös als dieses. Beim Trocknen zerfällt es zu einem staubigen Pulver von blendend weisser Farbe und verliert durch Glühen sein Wasser, ohne zu verglimmen. Der Wassergehalt beträgt 48,5 — 49,5 p. c., 9 At. entsprechen 51,3 p. c.

Das kohlensaure Ammoniak ist bekanntlich ein Auflösungsmittel des Beryllerdehydrats, und diese Auflösung lässt beim Kochen Beryllerde fallen, indem das Ammoniaksalz entweicht. Gewöhnlich hat man diesen Niederschlag als neutrales Carbonat betrachtet. Wohl ausgewaschen und bei 100° getrocknet zeigte er ganz das Ansehen des Hydrats, braust mit Säuren nur schwach und giebt beim Glühen eine grosse Menge Wasser, welches mit Lackmuspapier deutlich auf Ammoniak reagirt. Beim Erhitzen entwickelt er aber eine beträchtliche, durch Kalkwasser leicht nachweisbare Menge Kohlensäure. Der Kohlensäuregehalt beträgt 17,43 — 17,72 p. c., der Glührückstand 47,48 — 47,58 p. c., also der Wassergehalt circa 34,9 p. c. Der Niederschlag ist also ein Hydrocarbonat $2\,(Be_2O_3 + 3\,CO_2) + 3\,(Be_2O_3 + 6\,aq.)$ oder $2\,Be_2O_3 + 3\,CO_2 + 12\,aq.$ Erstere Formel verlangt 16,85 Kohlensäure und 48,9 Beryllerde, letztere 20,2 Kohlens. und 46,9 Beryllerde. Der Ammoniakgehalt ist unbedeutend. Bemerkenswerth ist die grosse Porosität dieses Hydrocarbonats; nach einer ungefähren Bestimmung nimmt ein Gewichtstheil des lockeren Pulvers den Raum von 7 bis 8 Gewichtstheilen Wasser ein.

Sowohl das Hydrat als das Hydrocarbonat der Beryllerde lösen sich leicht in Kalilauge, schon in der Kälte, besonders schnell in der Kochhitze; diese Auflösung trübt sich aber bei fortgesetztem Kochen, vorausgesetzt nämlich, dass man eine nicht ganz gesättigte Kalilösung anwandte; denn in diesem Falle war auch bei sehr anhaltendem Sieden keine Ausscheidung von Beryllerde zu bemerken. Ein Zusatz von etwas Wasser bringt alsdann, wenn man zu kochen fortfährt, früher oder später den Niederschlag hervor, und es giebt einen Concentrationsgrad, wo die Fällung der Beryllerde durch Kochen plötzlich und beinahe vollständig stattfindet. Bei sehr starker Verdünnung muss die Flüssigkeit längere Zeit kochen, bis der Niederschlag erfolgt. Lässt man die Flüssigkeit, aus der sich durch Kochen die Beryllerde abgesondert hat, erkalten und ist die Menge des Niederschlags nicht gar zu gering, so löst sich nur höchst wenig davon wieder auf; hatten sich aber nur einige Flöckchen von Beryllerde präcipitirt, so verschwinden sie beim Erkalten und kommen beim jedesmaligen Erhitzen wieder zum Vorschein.

Filtrirt und mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, zeigt sich der Niederschlag frei von Kali und nun nicht mehr unlöslich in kalter Aetzlauge, sondern eben so leichtlöslich als das durch Ammoniak gefällte Beryllerdehydrat. Hieraus lässt sich schliessen, dass die paradoxe Fällung der Beryllerde durch eine in der Kochhitze sich erzeugende schwerlösliche Verbindung von Beryllerde und Kali bewirkt wird, und dass diese Verbindung nur in kalihaltiger Flüssigkeit zu bestehen vermag, in reinem Wasser aber das Kali verliert und zu Beryllerde wird. Aus der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Salmiakauflösung eine geringe Quantität Beryllerde gefällt, die nur wenige Procente von der Gesammtmenge der angewandten Erde betragen mochte. — Bemerkenswerth ist die hierin Statt findende Analogie zwischen Beryllerde und Chromoxyd.

Vom Beryllerdehydrat ist die geglühte Beryllerde sehr verschieden in ihrem Verhalten zu Alkalien. Sie löst sich weder in kalter noch in kochender Aetzkalilauge; eben so unlöslich ist sie in einer kochenden concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron. Eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak im verschlossenen Gefäss mit etwas geglühter Beryllerde, und zwar unter häufigem Umschütteln, 4 Monate lang zusammengelassen, nahm nur sehr wenig davon auf. Mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, entwickelt die Beryllerde Kohlensäure, doch eine so geringe Menge, dass ihre genaue Bestimmung schwierig ist, zumal da man nur mit kleinen Quantitäten Beryllerde operiren kann. Nach zwei Versuchen scheint dabei eine Verbindung $3\,Be_2\,O_3 + NaO$ zu entstehen. Durch Wasser zerlegt sich das Natronglycinat, indem sich der grösste Theil der Beryllerde unlöslich absondert. Die im zweiten Versuch durch Schmelzung erhaltene Masse hinterliess nach völligem Auswaschen mit kochendem Wasser gerade um $\frac{2}{9}$ weniger Beryllerde als die angewandte Menge. Da nun im geschmolzenen Glycinat das Sauerstoffverhältniss wie 1 : 9 ist, so beträgt es in dem durch Wasser aufgelösten Glycinat 1 : 2, übereinstimmend mit einer Verbindung von 2 At. Beryllerde mit 3 At. Natron. Durch die Kohlensäure der Luft wird allmälig Beryllerde aus der aufgelösten Natronverbindung gefällt.

In Säuren ist die Beryllerde auch nach dem Glühen vollständig, obwohl nicht sehr leicht löslich. Sehr auffallend ist die grosse Porosität derselben, wenn sie aus dem Hydrat oder Hydrocarbonat durch Glühen erhalten wurde. 1 Gewichtstheil des lockeren aber durch Schütteln etwas zusammengedrängten Pulvers nimmt den Raum von ungefähr 6 Gewichtstheilen Wasser ein; sonach ist das scheinbare specifische Gewicht der Beryllerde etwa 18 Mal kleiner als das wirkliche, das man = 3 gefunden hat, oder mit andern Worten: in 18 Kubikzollen Beryllerdepulver sind nicht weniger als 17 Kubikzoll Luft eingeschlossen. In dem Zustande, wie sie sich aus der Verbindung

mit Natron durch Wasser abscheidet, ist die Beryllerde merklich dichter, scheint sich auch dann in Säuren vorzüglich schwer aufzulösen. (*Pogg. Ann. L p.* 183 — 188.)

Ueber das Verhalten der Citronensäure in der Hitze, von G. L. Crasso.

Aus den frühern Untersuchungen von Lassaigne, Baup*, Dahlstroem (Berzelius)** und Robiquet*** lässt sich schliessen, dass die Citronensäure durch Zersetzung in höhern Temperaturen drei verschiedene Säuren liefern könne, von denen eine mit der Aconitsäure übereinkommt, die letzte aber sehr flüchtig ist und dadurch weiterer Zersetzung entgeht. Aus der Abhandlung des Verf. geht hervor, dass die Citronensäure allerdings in der Hitze drei verschiedene Säuren liefert, nämlich zuerst Aconitsäure (Dahlstroem u. Berzelius, Baupps *acide citridique*) $C_4 H_2 O_3$ + aq., dann die Itaconsäure (Brenzaconitsäure, Parabrenzcitrons., Lassaigne's Brenzcitrons. z. Th., Baupps *acide citricique*) $C_5 H_4 O_3$ + aq., endlich die Citraconsäure (Robiquets Brenzcitronsäure, Lassaigne's Brenzcitronsäure z. Th., Baupps *acide citribique*), der vorigen isomerisch. Letztere beide Säuren scheinen zweibasisch, die erste dreibasisch zu sein. Uebrigens tritt selbst die Aconitsäure — die eigentliche Brenzcitronsäure — nicht eher auf, als bis sich auch Aceton und Kohlenoxyd entwickeln. Die beiden andern Säuren sind nicht unmittelbare Produkte der Citronsäure, sondern der Aconitsäure.

Der Verf. wendete zu jedesmaliger Destillation nur 70 — 80 Gramm. krystall. Citronensäure an und arbeitete über der Weingeistlampe in einer mit dem Liebig'schen Kühlapparate verbundenen, zur Hälfte angefüllten Retorte. Jede Destillation dauerte nicht über 10 Minuten. Die Säure schmilzt erst, geräth dann in Aufwallen und entwickelt reines Wasser. Darauf erschienen weisse, geistig-saure und erstickend riechende, brennbare Nebel, welche offenbar Aceton und Kohlenoxyd enthalten. Unterbricht man alsbald die Operation, löst den Rückstand in Wasser und bringt ihn zur Krystallisation, so erhält man, wie auch die Analyse (37,94 C, 4,13 H, 57,93 O) bestätigte, reine unveränderte Citronsäure nebst einer kleinen, der stattgefundenen Entwicklung von Aceton und Kohlenoxyd proportionalen, Menge von unkrystallisirbarer Mutterlauge. — Erhitzt man weiter, so nehmen die weis-

---

* Cf. Centralbl. 1836. 431. 1839. 232.

** Cf. Centralbl. 1837. 565. Liebig Centralbl. 1838. 528.

*** Cf. Centralbl. 1837. 564. 1839. 295.

sen Nebel ab, die Produkte sind nicht mehr entzündlich und die Vorlage enthält eine saure, farblose, acetonreiche Flüssigkeit. So wie die weissen Nebel ganz aufhören, erscheinen ölige Streifen im Retortenhalse als Zeichen eines neuen Produkts. Unterbricht man jetzt und löst den gelben Rückstand in Wasser, so giebt derselbe selbst bei 0° keine Krystalle; dampft man zur Krystallhaut ab, lässt erkalten und übergiesst die erstarrte Masse mit Aether, so bleibt nur wenig unveränderte Citronsäure ungelöst, der Aether hinterlässt aber beim Verdunsten eine warzig- oder körnig-krystallinische Säure, die Aconitsäure. Da Citronens. bei Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas keinen Aether bildet, so kann man die Aconitsäure dadurch reinigen, dass man sie in fünf Theilen absol. Alkohol löst und die Lösung durch Salzsäuregas ätherificirt. Der Aconitsäureäther wird dann durch alkoholische Kalilösung zersetzt, das aconits. Kali durch essigs. Blei zersetzt, der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die durch Abdampfen des Filtrats erhaltene blättrig-krystallinische Säure durch Wiederauflösen in Aether und langsames Verdunsten farblos und warzig-krystallinisch (ohne bestimmt erkennbare Krystallform) erhalten.

Diese Säure bestand aus:

C	41,58	41,53	4 =	305,74	41,84
H	3,83	3,80	4 =	24,95	3,41
O	54,59	54,67	4 =	400,00	54,75
	100,00	100,00		730,69	100,00

Das Silbersalz ist weiss, nicht ganz in W. unlöslich, verbrennt beim Erhitzen, indem es blumenkohlartig auswächst, unter schwacher Verpuffung; bei 100° getrocknet enthält es:

C	14,71	4 =	305,74	14,76
H	0,69	2 =	12,48	0,60
O	15.39	3 =	300,00	14,51
Ag O	69,21	1 =	1451,61	70,13
	100,00		2069,83	100,00

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist also = 645,18. $C_4 H_2 O_3$ verlangt 618,11. — Aconits. Baryt ist gallertartig, nach dem Trocknen amorph, nicht blättrig-krystallinisch, wie Buchner j. angiebt.* Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz krystallisiren nicht deutlich, lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. — Aconitsäure-Aether, dessen Darstellung oben angegeben, ist farblos, von gewürzhaftem Geruche, sehr bitterm Geschmacke, einem spec. Gew. = 1,074 bei + 14°; er kocht bei 236° und zersetzt

* Centralbl. 1838. 440.

sich bei höherer Temperatur fast ganz in weisse entweichende Nebel und einen schwarzen, fettigen Rückstand. Er besteht aus:

C	55,34	8	=	611,48	56,29
H	7,33	12	=	74,87	6,89
O	37,33	4	=	400,00	36,82
	100,00			1086,35	100,00

Die freie, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Aconits. zersetzt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, entwickelt Brenzaconitsäure und empyreumatisches Oel und hinterlässt eine schwarze, pechige, später ganz verkohlende Masse.

Itaconsäure (Brenzaconitsäure). Man erhält diese Säure am bequemsten durch Erhitzung der vorigen in einer Retorte bis zur Entwicklung gelber Dämpfe, wobei man die Flamme nur auf den Retortenboden wirken lässt. Diese Säure ist es ferner, welche sich in öligen Streifen zeigt, nachdem die zweite Periode der Destillation der Citronsäure begonnen hat. Neben ihr erscheinen Kohlens. und etwas Wasser. Sie condensirt sich zu einer öligen, bald krystallinisch erstarrenden Masse. Während die Itacons. übergeht, wallt der Rückstand nicht mehr auf, sondern siedet mehr schaumig und wird immer schwärzer. Sobald sich gelbe Dämpfe eines empyreum. Oeles zu zeigen beginnen, bricht man ab. Der voluminöse, schwarze, pechartige Rückstand verkohlt bei weiterer Erhitzung ganz. — Die rohe Itacons. erscheint wie gesagt zuerst als ölige, schwere, sich mit Wasser nicht mischende, aber darin etwas auflösliche und demselben sauren Geschmack ertheilende Flüssigkeit. Bei sehr langsamem Erkalten bilden sich in ihr spiessige Krystalle und das Uebrige erstarrt dann nicht mehr. Durch Auspressen zwischen Fliesspapier auf einer warmen Platte und Behandeln mit in Weingeist getränktem Filtrirpapier reinigt man die Krystalle von Oel. Durch schnelles Erkalten erstarrt die ölige Säure ganz und man erhält sie dann durch Auflösen in ihrem 6fachen Vol. Wasser und langsames Verdunsten ziemlich rein; farblos durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether. Die Säure krystallisirt aus Wasser in der von Baupp für die Citricicsäure angegebenen Form. Die Krystalle verlieren bei 100° kein Wasser. Sie bestehen aus:

C	46,86	46,580	5	=	382,17	46,62
H	4,67	4,676	6	=	37,43	4,56
O	48,47	48,744	4	=	400,00	48,82
	100,00	100,000			819,60	100,00

was ganz mit Baupps Analyse des *acide citricique* übereinstimmt. Ueber die Eigenschaften der Säure vergleiche man Baupps Angaben über Citricic-

säure.* Beim Erhitzen bis zum Siedepunkte geht sie in die isomerische flüchtige Citraconsäure über, daher auch die früher untersuchten flüchtigen Brenzcitronsäuren meist ein Gemenge beider Säuren waren. — Von den Salzen sind folgende untersucht worden: Das saure Kalisalz ist leicht löslich, in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirbar, welche bei 100° 7,08 p. c. (1 Atom) Wasser verlieren. Das trockne Salz enthält 28,06 p. c. Kali (Atomgew. des Salzes 2101,99), ist also $= 2\ C_5\ H_4\ O_3 + KO, H_2O$. — Das neutrale Barytsalz krystallisirt in langen, zarten, sternförmig angehäuften Fäden, bläht sich beim Erhitzen etwas auf, verliert bei 100° kein Wasser, enthält 54,92 p. c. Baryt (Atomgewicht des Salzes 1742,40), ist also $= C_5\ H_4\ O_3\ BaO$ + aq. Das saure Barytsalz bildet nur krystallinische Krusten. — Beide Kalksalze krystallisiren nicht deutlich. — Das neutrale Strontiansalz ist dem Barytsalz ganz ähnlich; es enthält 45,69 p. c. Stontian. — Salpeters. Silber fällt freie Itacons. nicht, aber itacons. Ammoniak. Das itacons. Silber ist ein weisses, in W. fast unlösliches, in der Hitze verpuffendes und wurmförmig auswachsendes Pulver. Es besteht aus:

C	17,564	5 =	382,175	17,657
H	1,225	4 =	24,959	1,154
O	15,292	3 =	300,000	14,057
A O	65,919	1 =	1451,610	67,132
	100,000		2158,744	100,000

Die wasserfreie Säure ist also $= C_5\ H_4\ O_3$ und ihr Atomgewicht 717,12 (Versuch 750,58). — Der itaconsaure Aether ist schon von Malaguti als Brenzcitronäther dargestellt worden. Der Verf. fand ihn farblos, von gewürzhaftem Geruche und bitterem Geschmacke, einem spec. Gew. = 1,05 bei + 15°; bei 227° kochend, in höherer Temperatur z. Th. zersetzbar. Er bestand aus:

C	57,46	9 =	687,915	58,58
H	7,53	14 =	87,356	7,43
O	34,01	4 =	400,000	34,09
	100,00		1174,271	100,00

Citraconsäure. Diese Säure ist identisch mit der Citribicsäure Baupps und der von Robiquet beschriebenen öligen wasserfreien Brenzs., von welcher R. sagt, dass sie bei 130° überdestillire und etwas *ac. citricique* (Itaconsäure) zurücklasse, mit der sie vermengt war. — Die ölige Itacons., wie sie bei Destillation der Citrons. erhalten wird, giebt, für sich destillirt, Wasser und Citraconsäure, letztere als ölige, nicht erstarrende untere Schicht des Destillats. Durch nochmalige Destillation erhält man sie wasserfrei.

* Centralbl. 1836. 430.

Dabei steigt der Siedepunkt fortwährend, indem erst Wasser, dann bei 200° ein milchiges Destillat und bei 212° wieder ein klares, die wasserfreie Säure, erscheint. Letztere fängt man nun in einer besondern, ganz trocknen Vorlage auf. — Ganz dieselbe Säure erhält man, wenn man die unkrystallisirbare, von der Itaconsäure zurückbleibende Mutterlauge mit essigs. Blei fällt und den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Säure bildet eine farb- und geruchlose, ätzend sauer und herbe schmeckende, leichtflüssige, in W. zu Boden sinkende und damit nicht mischbare, aber bei längerer Berührung darin in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit von einem spec. Gew. = 1,247 bei + 14°. Sie beginnt bei 90° zu verdampfen, kocht aber erst bei 212°; weiter hinauf lässt sie einen kohligen Rückstand. — An feuchter Luft zieht sie Wasser an, erstarrt damit erst krystallinisch und zerfliesst dann wieder völlig. Durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Trocknen bei nicht über 50° erhält man das krystallisirte Hydrat der Säure in vierseitigen, bei 80° schmelzenden, wenige Grade darüber völlig verdampfenden Säulen, welche sich in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösen, beim Erhitzen in der Retorte erst Wasser und dann ölige wasserfreie Säure geben. — Die wasserfreie Säure besteht aus:

C	54,24	5 =	382,17	54,12
H	3,67	4 =	24,95	3,53
O	42,09	3 =	300,00	42,35
	100,00		707,12	100,00

Das krystallisirte Hydrat aber aus:

C	46,24	5 =	382,17	46,62
H	4,60	6 =	37,43	4,56
O	49,16	4 =	400,00	48,82
	100,00		819,60	100,00

Das Silbersalz enthält 66,7 p. c. Silberoxyd, das neutrale Bleisalz 66,6 Bleioxyd, das neutrale Barytsalz 57,21 Baryt; daraus folgen für das Atomgewicht der Säure die Zahlen 724,17 — 699,51 — 715,4.

Citraconsäure-Aether, ganz wie Aconitsäure-Aether dargestellt, kommt in jeder Beziehung mit dem Itaconsäureäther überein, besteht auch aus 57,74 C, 7,51 H, 34,75 O = $C_5 H_4 O_3 + C_4 H_{10} O$.

Wasserfreie Citraconsäure absorbirt trocknes Ammoniakgas unter heftiger Wärmeentwicklung, wobei sie sich erst mit einer lederartigen Haut überzieht, dann aber zu einem gelblichen, zähen, nach dem Erkalten durchscheinenden und glasartigen, zerfliesslichen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Körper erstarrt. Dieses wasserfreie citracons. Ammoniak besteht aus:

C	47,23	47,90	10 =	764,28	46,92
H	5,74	5,42	14 =	87,35	5,36
N	11,60	11,60	2 =	177,04	10,88
O	35,43	35,08	6 =	600,00	36,84
	100,00	100,00		1628,67	100,00

also $2\ C_5\ H_4\ O_3 + N_2\ H_6$. — Löst man es in Wasser, so erhält man beim Abdampfen kleine krystallinische Blättchen desselben Salzes, welches auch unter Ammoniakentwicklung krystallisirt, wenn man die mit wässrigem Ammoniak direct neutralisirte Säure abdampft. Dieses Salz besteht aus:

C	41,01	10 =	764,28	39,55
H	6,12	18 =	112,31	5,81
N	9,16	2 =	177,04	9,16
O	43,71	8 =	800,00	45,48
	100,00		1853,63	100,00

also gewöhnliches saures citracons. Ammoniak $= 2\ C_5\ H_4\ O_3 + N_2\ H_8\ O + H_2\ O$.

Das neutrale Kalisalz ist leichtlöslich, bildet eine pulverige Masse; das saure Kalisalz krystallisirt in leichtlöslichen Blättchen. Beide Natronsalze sind leichtlöslich, unkrystallisirbar. — Das saure Magnesiasalz ist durchscheinend, strahlig-krystallinisch, leichtlöslich. Das neutrale Kalksalz ist amorph, leichtlöslich. Dagegen krystallisirt das saure Kalksalz in Säulen und Platten des zwei- und eingliedrigen Systems, welche 16,21 p. c. Kalk enthalten, also $= 2\ C_5\ H_4\ O_3 + CaO, H_2\ O + 3$ aq. sind, bei 100° 6,64 p. c. = 1 Atom, bei 120° 15,54 p. c. = 3 Atome Wasser verlieren, bei 140° sich schwärzen und Säure entwickeln, zuletzt sich zu einer braunen Masse aufblähen. — Das neutrale Barytsalz ist weiss, krystallinisch, in kaltem Wasser schwerlöslich; enthält 42,51 p. c. Baryt $= C_5\ H_4\ O_3 + BaO$. Das saure Salz bildet kleine, weisse, seidenglänzende, warzenförmig gruppirte, bei 100° kein Wasser abgebende Krystallchen, welche 37,01 Baryt enthalten $= 2\ C_5\ H_4\ O_3 + BaO, H_2\ O + aq$. — Das neutrale Strontiansalz ist nicht deutlich krystallisirbar, effloreseirt stark. Das saure Salz bildet grosse, farblose, glasglänzende Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems, welche im lufttrocknen Zustande 26,1 p. c. Strontian enthalten $= 2\ C_5\ H_4\ O_3 + SrO, H_2\ O + 3$ aq., bei 100° undurchsichtig und milchweiss werden und 26,19 p. c. (?) an Gewicht verlieren, bei 120° deutlich Säure verlieren, weiterhin sich wie das saure Kalksalz aufblähen. — Das Silbersalz fällt bei Vermischung von salpeters. Silber mit der wässrigen Säure erst nach Ammoniakzusatz als weisse, in kaltem W. schwerlösliche Gallerte nieder. Aus seiner kochendheiss gesättigten Lösung krystallisirt es in langen, zarten, glänzenden Nadeln,

verliert bei 100° nicht an Gewicht und verbrennt mit kleiner Verpuffung. Es besteht aus:

C	16,99	5	=	382,17	17,65
H	1,47	4	=	24,95	1,15
O	14,84	3	=	300,00	13,96
AgO	66,70	1	=	1451,61	67,24
	100,00			2158,78	100,00

Aus der von diesem Salze abfiltrirten Flüss. schiessen bei langsamem Verdampfen kleine, farblose, diamantglänzende, sechsseitige, unter Umherschleudern von Silber verbrennende Säulchen an, welche bei 100° undurchsichtig werden und 4,2 p. c. = 1 At. Wasser verlieren; sie enthalten 63,02 p. c. Silberoxyd. Die Auflösung dieses Salzes in wässrigem Ammoniak trocknet im Vacuo über Schwefels. zu einer durchsichtigen, zähen, in W. leichtlöslichen Masse ein. — Citracons. Bleioxyd existirt in vier Formen. — In einer mit etwas Ammoniak versetzten wässrigen Citraconsäurelösung erzeugt Bleizucker einen voluminösen N., welcher beim Aufkochen z. Th. wieder gelöst, zum grössten Theile aber in ein unlösliches, krystallinisches Pulver verwandelt wird, welches man kochend abfiltriren und auswaschen muss. Es giebt bei 100° kein Wasser; höher erhitzt schwärzt es sich und verbrennt ruhig. Es enthält 66,6 Bleioxyd = $C_5 H_4 O_3$ + PbO. — Aus dem kochendheissen Filtrate fällt beim Erkalten ein leichtes, voluminöses, in kaltem W. schwerlösliches, nicht krystallinisches Pulver nieder, welches sich vor dem Verbrennen aufbläht und 63,68 p. c. Bleioxyd enthält. Also = $C_5 H_4 O_3$ + PbO + aq. — Fällt man neutrales citracons. Ammoniak durch neutrales essigs. Blei, so entsteht ein gallertartiger N., der sich in Siedhitze wieder auflöst; bald aber fällt das obige wasserfreie, unlösliche, krystallinische Bleisalz nieder. Trocknet man den gallertartigen N. unmittelbar, so wird er durchsichtig, schwach gelblich, gummiähnlich, verliert bei 100° 9,27 p. c. W., bläht sich vor dem Verbrennen auf und enthält 59,66 p. c. Bleioxyd; also = $C_5 H_4 O_3$ + PbO + 2 aq. — Bas. essigs. Blei fällt aus citracons. Salzen ein weisses, fast unlösliches, krystallinisches Pulver, welches 79,48 p. c. Bleioxyd enthält = $C_5 H_4 O_3$ + 2 PbO. — Citracons. Zinkoxydul und Quecksilberoxydul sind weisse, in Wasser schwerlösliche Niederschläge. Das neutrale Nickeloxydsalz ist grün, gummiartig, das saure grün, krystallinisch. Das saure Kobaltoxydulsalz ist roth, körnig-krystallinisch. Citracons. Manganoxydul bildet eine undurchsichtige, zähe Masse. Eisenoxydhydrat wird nur sehr langsam von Citraconsäure aufgelöst. (*Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 53 — 84.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung von zweifach arseniksaurem Kali, nach K. H. Oernicke. Man bereitet dies Salz bekanntlich durch Verpuffen oder vielmehr durch Glühen gleicher Theile Salpeter und arseniger Säure. Löst man den Rückstand nachher auf, so erhält man beim Abdampfen anfangs schöne Krystalle, späterhin jedoch eine Mutterlauge, welche nichts weiter absetzt. Dies kommt daher, dass beim Glühen bei Weitem nicht alle arsenige Säure in Arseniksäure verwandelt wird, sondern ein grosser Theil sich vorher verflüchtigt. Der Rückstand enthält deshalb ausser zweifach arseniksaurem Kali auch noch neutrales Salz, welches letztere sehr zerfliesslich ist und daher in der Mutterlauge bleibt. Man kann aber aus dieser Mutterlauge noch eine beträchtliche Quantität des zweifach arseniksauren Salzes erhalten, wenn man Salpetersäure zusetzt. Die letzten Krystallisationen, die fast nur Salpeter sind, kann man beim Glühen einer neuen Menge anwenden. Aus einem Gemisch von 8 Pfund arseniger Säure und 8 Pfund Salpeter erhält man auf diese Art $8\frac{1}{2}$—$9\frac{1}{4}$ Pfd. sauren arseniksauren Kali's. *(Originalmittheilung.)*

Darstellung von wasserfreiem Eisenchlorid, nach K. H. Oernicke. Die Bereitung dieses Salzes, im wasserfreien Zustande, wird in vielen Lehrbüchern in der Art angegeben, dass man ein Gemisch von schwefelsaurem Eisenoxyd und Chlornatrium einer Sublimation unterwerfen soll. Verf. konnte auf diese Weise kein Eisenchlorid erhalten; denn schwefelsaures Eisenoxyd, aus Eisenvitriol mit Salpetersäure und Zusatz von Schwefelsäure bereitet, gab, mit Kochsalz gemischt und erhitzt, keine Spur eines Sublimats, selbst bei einer Hitze, wobei der zur Sublimation gebrauchte Kolben schmolz. Dagegen gab ein Gemisch von krystallisirtem Eisenvitriol und Kochsalz beim Erhitzen in einer geräumigen Retorte anfangs Wasser, nachher aber eine nicht unbeträchtliche Menge Eisenchlorid. Sollte vielleicht die gänzliche Abwesenheit von Wasser in dem Gemisch von schwefelsaurem Eisenoxyd und Kochsalz der Bildung des Chlorids hinderlich gewesen sein? *(Originalmittheilung.)*

Analyse der Faeces eines 6 Tage alten Säuglings, von J. F. Simon. Die Faeces sind breiartig, gelb, riechen stark nach saurer Milch. Mit Wasser angerührt, zeigen sie unter dem Mikroskop eine Menge Fettkügelchen, aber nicht deutlich zu erkennende Epitheliumzellen, dagegen der Hauptmasse nach eine Substanz, die dem geronnenen Eiweiss oder Käsestoff gleicht. Beim Abdampfen schmilzt die ganze Masse in der grossen Menge Fett, welche sie enthält. Aether zieht dieses Fett aus, das fester als Butter ist, aber kein Cholesterin enthält, denn es verseift sich vollkommen. Aus den mit Aether ausgezogenen Faeces zog Alkohol oder verdünnter Alkohol keine extractive Materie, sondern, besonders der mit etwas Schwefelsäure angesäuerte, Gallenfarbstoff. In 100 Th. bestanden die trocknen Faeces aus: Fett 52,00, Gallenfarbstoff, der an Aether eine nicht geringe Menge grüngefärbtes Fett abgiebt 16,00, coagulirtem Käsestoff und Schleim 18,00. *(Arch. der Pharm. XXII. S.* 40.)

Analyse des Mineralwassers von Szczawnica in Gallizien, durch Torosiewicz. Dieses Wasser, welches früher schon

von Sawiczewski und Herbig analysirt worden ist, hat grosse Aehnlichkeit mit dem Selterserwasser, wie man aus folgenden Analysen der drei Quellen sieht:

	Josephsquelle.	Stephansq.	Magdalenenq.
Spec. Gew. bei + 12°	1,00693	1,00673	1,00749
Kohlensäure in 12 Unzen W.	36,16 cub″	34,46 cub″	35,2 cub″
Feste Theile in 12 Unzen W., als:			
Chlorkalium	0,2263 Gran	0,3240 Gran	0,4118 Gran
Chlornatrium	16,6406 „	14,1420 „	18,1640 „
Schwefels. Natron	0,8559 „	— „	0,0560 „
Kohlens. —	13,9341 „	13,6378 „	16,9586 „
— Kalk	3,4200 „	3,0562 „	2,2916 „
— Magnesia	1,3379 „	1,2427 „	1,3635 „
— Eisenoxydul	0,0608 „	0,0912 „	0,1213 „
Kieselerde	0,0716 „	0,6687 „	0,0166 „
Jod	Spuren	Spuren	Spuren
	36,5472 Gr.	32,5626 Gr.	39,3834 Gr.

(B. R. XXI. S. 1—23.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Pharmaceutisches Institut in Dresden.

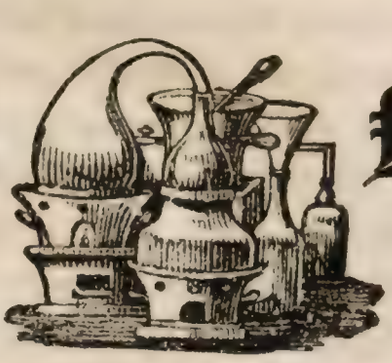
Den 1sten October dieses Jahres beginnt in unserm Institute wieder ein neuer Cursus; diejenigen Herren Pharmaceuten, welche gesonnen sind, daran Theil zu nehmen, ersuchen wir hiermit, sich baldigst bei uns zu melden, damit wir die bessern Wohnungen für dieselben reserviren können. Das Vertrauen, welches uns bisher schon so vielfach bewiesen worden ist, verpflichtet uns zu dankbarer Anerkennung und wird uns stets in unserm Streben ermuntern, die Einrichtungen unsers Instituts immer mehr zu vervollkommnen.

Dr. *O. R. Abendroth.*
Dr. *Fr. Holl.*

Ein erfahrner Apotheker, der bereits seit längerer Zeit eine Apotheke verwaltet und sich sowohl hierüber, wie über seine früheren Verhältnisse durch vortheilhafte Zeugnisse legitimiren kann, sucht wegen eingetretener Veränderung zu Michaelis oder Neujahr die Administration einer Apotheke. Darauf Reflectirende werden freundlichst gebeten, Adressen *sub B. franco* der Expedition dieses Blattes zu senden.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



18. Juli 1840. № 29.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Bemerkungen über die Gewächse, welche einige stinkende Gummiharze zur *Materia medica* liefern, von Prof. Lindley. — Einwirkung von Kalium auf Essig-, Benzoë-, Ameisen- und Kleeäther, von Löwig und Weidmann. — Ueber Benzoin, Benzil und einige neue Zersetzungsprodukte des Bittermandelöls, von Zinin.

Kl. Mitth. Bereitung der alkoholischen Extracte aus frischen Kräutern. — Darstellung von doppeltschwefels. Kali. — Allgemeine pharm. Angelegenheiten.

Bermerkungen über die Gewächse, welche einige stinkende Gummiharze zur *Materia medica* liefern, von Prof. J. Lindley.

Es herrscht so viel Ungewissheit über die Mutterpflanzen der stinkenden Gummiharze, indem der Ursprung des *Galbanum* und *Sagapenum* völlig unbekannt, der der *Asa foetida* bestritten ist und der des *Ammoniacums* auf einem noch Bestätigung erwartenden Zeugnisse beruht, dass jede neue Belehrung hierüber von Interesse sein muss. Durch die Güte des Herrn W. F. Strangways ist Herr Lindley in den Besitz einiger von Sir John Mc. Niell in Persien gesammelter Resultate gelangt, welche bekannt gemacht zu werden verdienen.

Wie Professor Don behauptet, kommt das *Ammoniacum* von *Dorema Ammoniacum* her, da man es der Infloreszenz eines zwischen Ghorian und Khaff gefundenen Exemplars in Menge anhängend gefunden hat. Unbezweifelt wird es von der Pflanze ausgeschieden und die Identität der Substanz mit *Gummi Ammoniacum* ist von Herrn Pereira nachgewiesen worden. Jedoch verdient bemerkt zu werden, dass einem Kuchen Ammoniakgummi aus der Nachbarschaft von Ghorian wohl zahlreiche Früchte einer Ferula beigemengt waren, aber keine einzige des Dorema.

Der Widerspruch in den Angaben von Pallas und Kaempfer über die Abstammung der *Asa foetida* ist noch nicht gehoben und Sir J. Mc. Niell's Sammlung bestätigt keine von beiden. Drei Proben der Frucht von

Asa foetida wurden eingesandt, und keine derselben entspricht weder der *Ferula persica* noch der *Ferula asa foetida*. Eine dieser Proben kommt wohl der Frucht der ersteren Pflanze nahe und gleicht ihr in der Dicke und dem fast gänzlichen Mangel des dünnen Rands, ist aber breiter und grösser. Die beiden andern Proben sind ebenso unter sich, als von dem verschieden, was früher aus Persien als Frucht der wahren *F. asa foetida* gesandt und von Herrn LINDLEY in der *Flora Medica No.* 97 als solche beschrieben worden ist. Sie gleichen mehr der *Ferula Hooshee*, *No.* 100 desselben Werks, sind aber grösser und zeigen mehr erhabene und wellenförmige Rückenstriemen. Hieraus würde gefolgert werden können, dass der Stinkasand von verschiedenen in Persien wildwachsenden Arten der Gattung Ferula ohne genauere Unterscheidung gesammelt werde und er nicht das Produkt irgend einer besonderen Art sei.

Was man für Frucht des Galbanum hielt, ist von Professor DON nach Exemplaren beschrieben worden, welche man in den Stücken der eingeführten Drogue fand. Es fehlt jedoch der Beweis, dass die Drogue und die Frucht einer und derselben Pflanze angehörten. Professor LINDLEY glaubt vielmehr jetzt nachweisen zu können, dass zwischen beiden keine Verbindung stattfand. Sir MC NIELL sandte Exemplare einer Pflanze ein, welche als eine zweite Sorte von *Ammoniacum* bezeichnet war. Sie wurde am 27. Juni 1838 bei Durrood gesammelt. An den Zweigen derselben hängen Stücke eines blassgelben, wachsartigen Gummiharzes, welche Herr LINDLEY für *Galbanum* hielt und über welche Hr. PEREIRA, der sie untersuchte, Folgendes bemerkt: „Es ist dies keine *Asa foetida*, kein *Ammoniacum*, noch stimmt es mit *Galbanum* oder *Sagapenum* überein, wie es in den Droguenhandlungen oder in meiner Sammlung vorhanden ist. Diese beiden Substanzen ändern jedoch in ihren Kennzeichen etwas ab und ich kann deshalb die Identität der Probe mit einigen Exemplaren beider Droguen nicht ableugnen. Jedoch kommt es unter den vier genannten stinkenden Gummiharzen ohne Zweifel dem *Galbanum* am nächsten."

Hieraus erhellt, dass die fragliche Art, wenn auch nicht die Mutterpflanze des Galbanum selbst, doch dieser sehr verwandt sei. Die Frucht derselben hat nun aber mit dem, was Professor DON *Galbanum* nennt, keine Aehnlichkeit, und die Pflanze ist in der That neu für die Wissenschaft. Anfangs hielt Professor LINDLEY sie für eine neue Art von Opopanax, da er die Frucht noch unentwickelt glaubte und sie hierin allerdings den jungen Früchten des Opopanax, bald nach dem Abfallen der Blüthentheile, nicht wenig gleicht. Allein da sich in derselben ein festgewordener Eiweisskörper fand, liess sich an dem ziemlich vollkommenen Zustande der Frucht nicht mehr zweifeln. Die Pflanze steht übrigens nicht in der Nähe von Ferula

und Opopanax, sondern muss vielmehr nicht weit entfernt von Smyrnium ihren Platz finden; jedoch ist sie von allen dort befindlichen Gattungen wesentlich durch Oberfläche und Saftstriemen der Frucht verschieden. Sie mag folgende Namen und Kennzeichen führen:

Opöidia.

Flores polygami. Calyx obsoletus, 5-dentatus, aequalis. Petala ovata, acuminata, acumine inflexo. Fructus teres, ovalis. Mericarpia jugis 3 primariis angulos obscuros referentibus: valleculis planis. Vittae jugorum primariorum solitariae minutae, secundariorum maximae solitariae, commissurales duae maximae duaeque obsoletae. Semen involutum. — Herba erecta, minute scabra. Folia lata bipinnata. Umbellae terminales et laterales compositae. Involucrum universale subnullum, partiale polyphyllum. Flores pallide flavi.

Opöidia galbanifera. Hab. in Persiae provincia Khorasan prope Durrood.

Folia bipinnata, bijuga, petiolo glabro, caeterum scabriuscula; foliolis oblongis, obtusis, serrulatis, decurrentibus, opopanacis facie. Caulis elatus, robustus, glaber; umbellis quibusdam sessilibus in axilla ramorum, quibusdam terminalibus pednnculatis; radii umbellarum umbellulis 3-plo longiores. Involucrum universale nullum, aut parcum, foliolis ovatis membranaceo-marginatis; partiale polyphyllum, conforme. Umbellulae patulae, pedicellis fructu duplo longioribus. Petala albida, ovata, parva, acumine lineari acuto inflexo. Discus masculus clypeatus, decagonus, fere astylus. Fructus juniores teretes, ovales, basi paullo angustuli, juga primaria anguli tantum obsoleti, quorum lateralia marginantia, valleculis planis. Albumen intus sulcatum, dorso alte exaratum ad vittas 4 maximas recipiendas; vittae sub jugis minimae in medio pericarpii; commissurales duae maximae ante sulcum albuminis, duae minimae in medio inter axin et marginem. (*Botanical register, August* 1839. *append.* p. 64 — 66.)

Ueber die Einwirkung von Kalium (und Natrium) auf Essigäther, Benzoëäther, Ameisenäther und Kleeäther, von Loewig und Weidmann.

Essigäther wird äusserst lebhaft von Kalium zersetzt, so dass man anfangs die Einwirkung mässigen muss; zu Ende ist im Gegentheil Nachhülfe durch Erwärmung nöthig. Ohne Entwicklung eines permanenten Gases scheidet sich erst ein flockiges, leicht gelblich oder braun werdendes Salz ab,

später erstarrt beim Erkalten das Ganze krystallinisch. Die Salzmasse löst sich mit brauner Farbe in W. auf, während sich eine ätherische Flüss. oben abscheidet, die nach der Rectification über Chlorcalcium aus 54,63 C, 9,10 H, 36,27 O besteht, also unzersetzter Essigäther ist. — Die wässrige Salzlösung giebt bei Destillation im Wasserbade eine geistige, mit Weingeist mischbare Flüssigkeit, welche wie oben entwässert und rectificirt 53,41 C, 10,03 H, 36,56 O enthielt, also ein Gemenge von Essigäther und Weingeist war, wie auch dadurch bewiesen wurde, dass man, als bei einem zweiten Versuche die mit Kalium behandelte Masse sogleich bis zu Entfernung alles Essigäthers destillirt und dann erst mit Wasser vermischt wurde, nun bei Destillation der wässrigen Flüss. nur Alkohol erhielt (52,77 C, 12,65 H, 34,58 O). — Die vom Essigäther und Weingeist getrennte Lösung war alkalisch; man neutralisirte sie und brachte eine Probe mit Sauerstoffgas in Berührung, welcher stark absorbirt wurde; eine zweite Probe bewirkte bei Erwärmung mit salpeters. Silber sogleich eine Reduction. Eine dritte Portion wurde mit Schwefelsäure übersättigt, wobei unter Entfärbung einige gelbe Flocken niederfielen, dann bei Abhaltung der Luft destillirt. Das saure Destillat löste Silberoxyd auf, liess aber bei der gelindesten Erwärmung wieder Silber fallen, die Lösung enthielt dann essigs. Silberoxyd, welches neue Mengen von Silberoxyd nicht mehr reducirte. — Das durch Sättigung des sauren Destillats mit kohlens. Baryt und Abdampfen an der Luft dargestellte Barytsalz war gelblich, schwer krystallisirbar, liess sich durch Weingeist entfärben. Es war essigsaurer Baryt, denn es enthielt 18,32 C, 2,77 H, 18,60 O, 60,31 BaO. — Als vom schwefelsauren Kali durch wiederholten Wasserzusatz alle flüchtige Säure abdestillirt war, enthielt der Rückstand nur noch schwefels. Kali und die in Weingeit lösliche braune Kaliverbindung des durch Säuren abscheidbaren Harzes.

Im Wesentlichen entstehen also bei Zersetzung des Essigäthers durch Kalium nur Weingeist und ein Oxyd des Acetyls, welches weniger Sauerstoff enthält, als Essigsäure. Selbst der Weingeist wird nur nach Behandlung mit Wasser erhalten, daher sich ursprünglich jedenfalls Aetherkali bildet. Daher wirkt Kalium auf Essigäther ganz wie auf Weingeist; wie in Letzterem nur das Hydratwasser, so zersetzt es hier nur die Essigsäure und oxydirt sich auf deren Kosten. — Jene Oxydationsstufe des Acetyls ist entweder unteracetylige oder acetylige Säure (gegen letztere scheint jedoch die stark alkalische Reaction der Lösung zu sprechen), was sich direct nicht wohl entscheiden lässt. Acetyloxyd ist sie nicht, da durch Wasserzusatz kein Aldehyd entsteht, auch kein Aldehydammoniak erhalten wird, wenn man die mit Kalium behandelte Masse sogleich mit Schwefelsäure übersättigt, destillirt, das Destillat mit Aether vermischt und mit Ammoniak sättigt.

Benzoëäther. Natrium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf den Benzoëäther. Die Einwirkung beginnt erst zwischen 70 bis 80°; bei 100° ist sie ziemlich lebhaft. So wie die Einwirkung des Natriums beginnt, färbt sich der Aether an den Stellen, wo sich das Natrium befindet, dunkel braungelb, welche Farbe nach und nach die ganze Masse annimmt. In dem Verhältniss, als die Einwirkung des Natriums zunimmt, verdickt sich die Masse, und sie wird zuletzt selbst unter Mitwirkung der Wärme ganz fest. Aus diesem Grunde entgeht ein grosser Theil des Benzoëäthers der Einwirkung des Natriums. Gasentwicklung wird auch hierbei nicht wahrgenommen. Man kann den mit Natrium behandelten Benzoëäther auf 100° und auch darüber erhitzen, ohne dass etwas Flüchtiges abgeschieden wird. Man zog daher die Masse mit wasserfreiem Aether aus. Dabei bildete sich eine tief dunkelbraun gefärbte ätherische Lösung, während eine Salzmasse abgeschieden wurde. Dieselbe wurde so lange mit wasserfreiem Aether ausgelaugt, bis sie vollkommen weiss erschien.

Die ätherische Auflösung wurde auf dem Wasserbade einer Destillation unterworfen. Das Destillat war reiner Aether; der Rückstand in der Retorte war braun, ölig, unlöslich in Wasser, mischte sich aber vollständig mit Aether und Weingeist. Auf dem Platinblech erhitzt, verflüchtigte er sich nicht vollständig; es blieb ein kohliger Rückstand, welcher nach und nach vollständig verbrannte, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wässrige Kalilösung wirkte kaum zersetzend auf die obige Masse ein; es entstand ein wenig benzoësaures Kali, zugleich entstand ein anderes Kalisalz in geringer Menge, welches eine neue Säure enthielt. Dagegen zersetzte eine weingeistige Lösung von Kali, besonders in der Wärme, den öligen Rückstand sehr schnell. Ward nach der Zersetzung die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser vermischt, so wurde eine klare braune Lösung erhalten, ohne dass sich etwas abschied. Der Weingeist wurde verdunstet, und die weingeistige Lösung mit Salzäure übersättigt. Es entstand sogleich ein reichlicher braungefärbter Niederschlag, welcher grösstentheils aus Benzoësäure bestand; zugleich aber wurde noch eine Säure abgeschieden, welche die Verf. unterbenzoylige Säure nennen wollen. Um die Benzoësäure von der letzteren zu trennen, wurde der Niederschlag öfters mit kochendem Wasser behandelt, in welchem die unterbenzoylige Säure unlöslich ist.

Das Salz, welches bei der Behandlung des mit Natrium zersetzten Benzoëäthers zurückblieb, löste sich vollständig in Wasser. Die Lösung war stark alkalisch und gab bei der Destillation Weingeist. Der Rückstand wurde mit Salzsäure übersättigt, wobei eine grosse Menge Benzoësäure erhalten wurde. Da möglicherweise der Weingeist, welcher erhalten wurde, von Aether herrühren konnte, welcher von der Salzmasse gebunden worden

war, so wurde eine neue Menge Benzoeäther durch Natrium zersetzt, und die zersetzte Masse, ohne vorherige Behandlung mit Aether, mit Wasser destillirt; jedoch wurde auch bei diesem Versuche viel Weingeist erhalten.

Die Säure, welche auf die oben angegebene Weise aus dem unterbenzoyligsauren Aether erhalten wurde, besitzt in ihrem reinen Zustande eine gelbbraune Farbe und gleicht ganz einem Harze. Bei gewöhnlicher Temperatur hat sie die Consistenz von dickem Terpentin; auf dem Wasserbade schmilzt sie sehr leicht zu einer vollkommen durchsichtigen gelben Flüss. In Wasser ist sie ganz unlöslich, aber löslich in Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung röthet schwach Lackmus. In wässriger Kalilösung löst sie sich sehr leicht zu einer gelbbraunen Flüssigkeit auf, aus welcher sie durch Säuren wieder unverändert niedergeschlagen wird. Sie ist nicht flüchtig, und zersetzt sich bei höherer Temperatur auf ähnliche Weise, wie die Harze. Die Analyse der Säure ergab:

C	76,67	14	76,73
H	5,60	12	5,36
O	17,73	$2\frac{1}{2}$	17,91
	100,00		100,00

Man löste die Säure in reinem Kali, versetzte die Lösung mit Essigsäure bis zu anfangender Abscheidung der Säure und fällte dann mit essigsaurem Bleioxyd. Der bei 100° getrocknete Niederschlag bestand aus:

C	39,13	14	40,00
H	2,93	10	2,33
O	5,04	$1\frac{1}{2}$	4,93
PbO	52,90	1	52,74
	100,00		100,00

Die unterbenzoylige Säure würde also $= C_{14} H_{10} O_{1\frac{1}{2}} +$ aq. sein. — Ihre alkalischen Salze sind mit gelbbrauner Farbe in Wasser löslich, die andern schwer oder gar nicht. Die durch Salpetersäure neutralisirte Auflösg. der Säure in Kali wird von Baryt- und Kalksalzen gelblichweiss, von Thonerdesalzen weiss, von Eisenoxydsalzen gelbbraun, von Silbersalzen rostgelb, von Sublimat und salpeters. Quecksilberoxydul weiss gefällt.

Hiernach ist die Einwirkung des Natriums auf den Benzoeäther nur darin von der des Kaliums auf Essigäther verschieden, dass die durch Reduction der Benzoës. entstandene Säure nicht mit dem Natron sich verbindet, sondern beim Aether bleibt. Ungewiss ist, ob sich die unterbenzoylige Säure wieder zu Benzoës. oxydiren lässt. — Im Benzamid kann mit Amid eine Verbindung $C_{14} H_{10} O_2 =$ benzoylige Säure, im Benzimid mit Imid eine Verbindung $C_{14} H_{10} O =$ Benzoyloxyd, verbunden gedacht werden, so dass sich mit Zuziehung der unterbenzoyligen Säure hier eine gleiche Reihe

darstellt, wie bei der Essigs., sobald man $C_{14} H_{10}$ als Benzoyl ansieht. Dass $C_{14} H_{10} O_2$ nicht das wahre Benzoyl sei, scheint aus der Existenz der unterbenzoyligen Säure hervorzugehen.

Ameisenäther und Natrium. Wenn nicht eine Erwärmung von aussen stattfindet, so geht die Zersetzung nur langsam von Statten. Es scheidet sich ein nur schwach gelblich gefärbtes Salz aus, zugleich aber entwickelt sich Gas, und die Gasblasen erscheinen gleichzeitig in der ganzen Flüssigkeit, sowohl an den Stellen, welche mit dem Natrium in Berührung sind, wie an denen, wo sich kein Natrium befindet. Die Erscheinung ist ganz die gleiche wie die, welche beobachtet wird, wenn Ameisensäure mit Schwefelsäure erwärmt wird. Geht die Einwirkung aber rasch von Statten, so ist das Salz, welches sich abscheidet, stark gefärbt.

Das Gas ist vollkommen farblos und brennt, angezündet, mit rein blauer Flamme. Wird es über Quecksilber mit Kali in Berührung gebracht, so findet nicht die geringste Volumsveränderung statt. 50 C. C. Gas wurden über Quecksilber mit 35 C. C. Sauerstoffgas gemengt, und das Gemenge durch den elektrischen Funken im Eudiometer entzündet. Man erhielt 50 C. C. Kohlensäure. Das Gas war also Kohlenoxyd.

Der mit Natrium zersetzte Ameisenäther wurde ohne vorherige Vermischung mit Wasser auf dem Wasserbade einer Destillation unterworfen. Es wurde eine ätherische Flüssigkeit erhalten, welche sich wie Ameisenäther verhielt. Die Analyse gab folgendes Resultat:

		Ameisenäther berechnet.
C	50,29	49,130
H	9,39	8,023
O	40,32	42,847
	100,00	100,000

Der untersuchte Aether enthält demnach mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, und weniger Sauerstoff als der Ameisenäther. Es wurde eine neue Quantität Ameisenäther durch Natrium zersetzt, und die Zersetzung so lange fortgeführt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wurde. Der Rückstand wurde ebenfalls auf dem Wasserbade, ohne vorherige Behandlung mit Wasser, destillirt. Das nun erhaltene Destillat war fast reiner Weingeist. Hieraus geht also hervor, dass die zuerst untersuchte ätherische Flüss. ein Gemenge von Ameisenäther und Weingeist war. Nach der Zersetzung mit Natrium findet sich demnach schon fertig gebildeter Weingeist vor, was beim Essigäther und Benzoëäther nicht der Fall ist; denn der Weingeist, welcher bei der letzteren erhalten wurde, erschien erst nach der Behandlung mit Wasser. Unstreitig steht mit der Bildung des Weingeists die Bildung des Kohlenoxyds im Zusammenhange, und es ist anzunehmen, dass bei der Einwirkung des

Natriums ein Theil Ameisenäther, gleichsam durch katalytischen Einfluss, für sich zerfällt in Kohlenoxyd, Wasser und Aether; in dem Moment der Freiwerdung verbindet sich das Wasser mit dem Aether zu Weingeist, während das Kohlenoxydgas entweicht. Hierfür spricht auch die schon oben berührte Eigenthümlichkeit in der Gasentwicklung.

Nachdem der Weingeist vollständig durch Destillation entfernt worden, wurde der Rückstand in Wasser gelöst und ebenfalls destillirt. Dabei wurde wieder Weingeist in grosser Menge erhalten. Die Flüssigkeit, welche zurückblieb, war alkalisch und nur schwach braun gefärbt. Dieselbe wurde mit Schwefelsäure übersättigt. Es fielen einige wenige Flocken einer sauren Substanz zu Boden, während sich die Flüssigkeit entfärbte. Diese harzige Substanz kam mit der überein, welche auch bei der Einwirkung des Kaliums auf Essigäther erhalten wird, und ist jedenfalls ein unbedeutendes Nebenprodukt, wie schon die geringe Menge zeigt, in der es gebildet wird. Die mit Schwefelsäure übersättigte Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Es wurde ein saures Destillat erhalten, welches mit der Ameisensäure in den meisten Verhältnissen übereinkam. Das saure Destillat wurde mit kohlens. Baryt gesättigt und ein Barytsalz erhalten, welches, bei 100° getrocknet, folgende analytische Resultate gab:

C	12,84	8	13,80
H	1,39	8	1,12
O	21,11	9	20,32
BaO	64,66	3	64,76
	100,00		100,00

Sauerstoff absorbirt die durch Natrium erhaltene Masse so gut wie gar nicht.

Eine Formel, welche der obigen Zusammensetzung entspricht, ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, und die Verf. sind überzeugt, dass das Barytsalz ein gemengtes Salz war und Ameisensäure enthielt, welche durch Einwirkung des Natrons aus unzersetztem Ameisenäther abgeschieden wurde.

Kleeäther. Bekanntlich entsteht bei Einwirkung von Natrium (oder Kalium) auf Kleeäther Kohlensäureäther; die Erscheinungen dabei sind bekannt. Geht die Einwirkung rasch von Statten, so steigt die Temperatur ziemlich hoch, und mit dem sich entwickelnden Kohlenoxydgas verflüchtigen sich auch Dämpfe von Kohlensäureäther und Kleeäther. Dies zeigt, dass der Kohlensäureäther gleich bei der ersten Einwirkung des Natriums gebildet wird. Ist die Einwirkung beendigt, so lässt sich sämmtlicher Kohlensäureäther abdestilliren.

Der Rückstand wurde in Wasser gelöst. Die stark alkalische Lösung

besass eine dunkel-, fast schwarzbraune Farbe. Bei der Destillation auf dem Wasserbade wurde eine nicht unbedeutende Menge Weingeist gewonnen. Die schwarzbraun gefärbte wässrige Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; dadurch entstand ein schwarzer Niederschlag; eine Entfärbung der Flüssigkeit aber fand nicht statt. Die von dem schwarzen Niederschlag getrennte saure Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Es ging ein saures Destillat über, welches Silberoxyd sogleich reducirte. Dasselbe wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und durch Abdampfen eine nicht unbedeutende Menge eines Salzes erhalten, welches 67,5 p. c. Baryt enthält. Es war ameisensaurer Baryt. Nachdem die Ameisensäure abdestillirt war, schied sich aus dem Rückstande eine neue Quantität des schwarzen Pulvers aus, dessen Menge noch zunahm, als derselbe längere Zeit dem Zutritt der Luft ausgesetzt wurde.

Das abgeschiedene schwarze Pulver wurde längere Zeit mit Wasser behandelt. Dasselbe nahm eine schwach braune Farbe an, und enthielt in geringer Menge denselben Stoff aufgelöst, welcher auch nach der Fällung mit Schwefelsäure aufgelöst geblieben war. Nachdem Wasser nichts mehr aufnahm, wurde der getrocknete Rückstand mit Aether behandelt. Auch dieser zog nur eine sehr geringe Menge eines braunen Stoffes aus. Der in Aether unlösliche Theil löste sich bis auf Spuren vollständig in Weingeist mit schwarzer Farbe auf. Die Spuren, welche der Weingeist ungelöst zurückliess, lösten sich in Ammoniak mit brauner Farbe. Neben Kohlensäureäther, Weingeist und Ameisensäure war also dieser braune Stoff ein Hauptprodukt der Zersetzung.

Um die Natur dieser Substanz genauer kennen zu lernen, wurde eine andere Menge des mit Natrium zersetzten Kleeäthers nach Entfernung des Kohlensäureäthers in Wasser gelöst und die wässrige Lösung mit einem Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd gefällt. Es entstand ein starker brauner Niederschlag. Die von demselben getrennte Flüssigkeit war nun ganz schwach gelb gefärbt; sie enthielt essigsaures und ameisensaures Natron und Bleioxyd, deren braune Färbung von Spuren des braunen, fast ganz unlöslichen Niederschlags herrührte. Das unlösliche Bleisalz wurde mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nachdem die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt worden war, wurde das letztere mit Weingeist und Aether abwechselnd behandelt; es wurde jedoch nur ein wenig Schwefel gelöst. Die von dem Schwefelblei getrennte wässrige Lösung war schwach gelb gefärbt. Wurde dieselbe längere Zeit der Luft ausgesetzt, so färbte sie sich nach und nach braun, während ein schwarzes Pulver zu Boden fiel. Besonders schnell ging diese Farbenänderung und Ausscheidung des schwarzen Pulvers von Statten, wenn die wässrige Lösung in flachen Gefässen bei

Zutritt der Luft auf dem Wasserbade abgedampft wurde. Die Erscheinungen, unter welchen die Abscheidung erfolgt, sind genau dieselben, welche beobachtet werden, wenn eine wässrige Lösung eines Pflanzenextracts bei Zutritt der Luft abgedampft wird. Bei der Behandlung der eingedampften Masse mit Wasser löst sich ein grosser Theil davon mit brauner Farbe leicht auf; zurück bleibt ein schwarzes Pulver, gemengt mit weissen Krystallen. Mehr Wasser nehmen die Krystalle ebenfalls auf. Dieselben wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Sie besassen einen sehr starken sauren Geschmack, und lieferten beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein Gas, welches aus gleichen Masstheilen Kohlensäure und Kohlenoxyd bestand; die Krystalle waren demnach Kleesäure.

Die erhaltene dunkel gefärbte wässrige Lösung konnte durch öfteres Auflösen und Wiederabdampfen ganz in den unlöslichen schwarzen Stoff übergeführt werden. Aether zog aus dem letzteren, welcher in Wasser ganz unlöslich ist, einen braunen Stoff aus, während ein schwarzer zurückblieb. Beide Körper kommen mit denjenigen überein, welche durch Schwefelsäure aus dem mit Natrium zersetzten Kleeäther abgeschieden wurden. Wird der in Aether lösliche Stoff mit Wasser erhitzt, so geht er ebenfalls in den in Aether unlöslichen über.

Nigrinsäure nennen die Verf. diese schwarze in Wasser und Aether unlösliche Substanz. In Weingeist löst sich diese Säure leicht auf, selbst in ganz schwachem. Die weingeistige Lösung ist dunkelschwarz gefärbt und röthet schwach Lackmus. Wird die schwarze weingeistige Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann bei abgehaltener Luft eine Zeit lang stehen gelassen, so scheidet sich Schwefel aus; die Lösung entfärbt sich zum Theil, und die Säure geht in diejenige über, welche sich in Wasser löst. Hieraus ergiebt sich, dass bei Behandlung des nigrinsauren Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff die Nigrinsäure reducirt wird. Das Produkt dieser Reduction geht an der Luft, durch Sauerstoffaufnahme, zuerst in die in Wasser unlösliche, aber in Aether lösliche, und dann erst in die in Wasser und Aether unlösliche ursprüngliche Säure über.

Die Kali-, Natron- und Ammoniaksalze dieser Säure sind in verdünnten Lösungen braun, und in concentrirten dunkelschwarz; beim Verdunsten derselben bleiben schwarze, spröde, nicht krystallisirbare Massen zurück. Die übrigen Salze sind fast alle in Wasser unlöslich und besitzen eine braune oder schwarze Farbe. Die Auflösung des Ammoniaksalzes, welches durch Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und Abdampfen erhalten worden war, gab mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen dunkelbraunen, nach dem Trocknen glänzend werdenden Niederschlag. Dieser wurde bei 100° getrocknet und gab bei der Analyse folgende Resultate:

C	31,59	14	32,93
H	3,03	14	2,69
O	22,66	7	21,53
PbO	42,72	1	42,85
	100,00		100,00

Aus der ganzen Untersuchung ergiebt sich, dass die Zersetzung, welche der Kleeäther erleidet, allein nur die Kleesäure trifft; der Aether verbindet sich theils mit Kohlensäure, theils mit Kali zu Aetherkali. So wie nun das letztere erst bei Berührung mit Wasser, durch Annahme desselben, Weingeist bildet, eben so können Ameisensäure und Nigrinsäure nicht schon nach der Zersetzung des Kleeäthers durch Natrium zugegen sein, sondern sie müssen sich erst bilden, wenn die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung gebracht wird.

Zur richtigen Entscheidung der vorliegenden Frage war noch nöthig zu wissen, welche Produkte durch Einwirkung des Natriums auf Kohlensäureäther gebildet werden. Die Einwirkung ist bei der gewöhnlichen Temperatur sehr unbedeutend; beim Erwärmen aber entwickelt sich reines Kohlenoxydgas, und es bleibt eine weisse Salzmasse zurück, welche aus Aetherkali und kohlensaurem Kali besteht. Das Natrium entzieht also der Kohlensäure die Hälfte Sauerstoff; es entsteht Kali, welches mit dem Aether verbunden bleibt, während Kohlenoxyd entweicht.

Die Verf. erklären nun nach den vorliegenden Thatsachen die Zersetzung des Kleeäthers durch Natrium auf folgende Weise: Auf 2 At. Kleeäther wirkt 1 At. Natrium ein und entzieht den 2 At. Kleesäure 1 At. Sauerstoff. Dadurch entstehen 2 At. Kohlensäureäther, 1 At. Natron und eine Verbindung, bestehend aus 2 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff (Kohlensuboxyd).

Der gebildete Kohlensäureäther wird aber durch einen anderen Theil Natrium theilweis weiter zersetzt, und zerfällt auf die angegebene Art in Kohlenoxyd und Aethernatron. Das Natron, welches entsteht, bleibt zum Theil mit dem Kohlensuboxyd verbunden, zum Theil zersetzt es einen andern Theil Kleeäther, und bildet kleesaures Natron und Aethernatron. Kommt nun die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung, so zerfällt das Aethernatron in Weingeist und Natronhydrat. Die Verbindung des Kohlensuboxyds mit Natron verbindet sich ebenfalls mit den Bestandtheilen des Wassers, und bildet ameisensaures und nigrinsaures Natron. (*Pogg. Annal. L. p.* 95 — 125.)

Ueber Benzoin, Benzil und einige neue Zersetzungsprodukte des Bittermandelöls, von N. Zinin.

Der Verf. hat beobachtet, dass die Benzoinbildung sehr mit dem Blausäuregehalt des Bittermandelöls zusammenhängt. Blausäurehaltiges Bittermandelöl erstarrt mit gleichen Vol. frisch bereiteter geistiger Kalilösung zu einer festen gelben, krystallinischen Masse von Benzoin, welche sich durch einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist von dem beigemengten harzigen Stoffe reinigen lässt. Reiner Benzoylwasserstoff giebt mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium eben so leicht fast farbloses Benzoin. — Die Tauglichkeit des Bittermandelöls zur Benzoindarstellung hängt von seiner Frische und seinem Blausäuregehalt ab und lässt sich leicht durch eine Probe ermitteln. Erstarrt das Oel mit geistiger Kalilauge bald und deutlich krystallinisch, so erhält man ein durch einen andern — weiterhin zu beschreibenden — Stoff verunreinigtes Benzoin in geringerer Menge, und man thut dann wohl, das Bittermandelöl vor der Benzoindarstellung in reinen Benzoylwasserstoff zu verwandeln und diesen mit Cyankalium zu behandeln. — Man erhält das Benzoin rein und schneeweiss, wenn man es in siedendem Wasser löst, die Lösung filtrirt und den krystallinischen Absatz aus Weingeist umkrystallisirt.

Trocknes Benzoin wird durch Chlorgas nach Laurent in Benzil verwandelt. Dasselbe geschieht, wenn man es mit seinem doppelten Gewichte conc. farbloser Salpetersäure gelinde erwärmt. Das Benzil sondert sich als klares gelbes Oel oben ab, welches mit Salpetersäure ohne Veränderung gekocht werden kann. Es löst sich leicht in Aether; aus der Lösung schiessen bei freiwilliger Verdunstung lange sechsseitige Säulen an. — Gelb gefärbtes, mit Weingeist befeuchtetes Benzoin wird durch verdünnte Salpeters. nur entfärbt, nicht verändert.

Versetzt man Benzoylwasserstoff mit $\frac{1}{4}$ seines Vol. fast wasserfreier Blausäure, giesst das Gemenge zu einem gleichen Vol. alkoholischer Kalilösung, die mit 6 Th. Weingeist verdünnt ist, schüttelt um, erwärmt etwas und lässt ruhig stehen, so scheidet sich derselbe käseartige weisse Körper ab, welcher bei der Benzoinbereitung aus sehr blausäurereichem Bittermandelöl entsteht. Der Körper wird abgeschieden, mit Wasser ausgekocht und durch Wiederauflösen in Weingeist gereinigt. Er ist dann weiss oder grünlichweiss, leicht, locker, abfärbend, in W. gar nicht, in Weingeist und Aether schwer, in Kalilauge und Salzsäure gar nicht, in Schwefelsäure unverändert mit smaragdgrüner, bald roth werdender Farbe, in Salpetersäure nur unter Zersetzung löslich. In der Wärme schmilzt er, wird braun und verflüchtigt sich unter Kohlenabsatz. Er ist dem Benzimid Laurents ähnlich, besteht aber aus:

C	78,40	78,28	46	78,22
H	5,09	5,20	36	4,99
N	7,76		4	7,87
O			4	8,92
				100,00

also = 3 Aeq. Benzoylwasserstoff + 2 Aeq. Blausäure, *minus* 2 Aeq. Wasser.

Auf Benzoin wirkt Blausäure nicht ein; aber eine heisse alkoholische Auflösung von Benzil mit einem dem Benzil gleichen Gewichte wasserfreier Blausäure versetzt und der Ruhe überlassen, setzt grosse, weisse, glasglänzende rhombische Tafeln ab, welche in der Wärme schmelzen und sich unter Hinterlassung von Benzil zersetzen, sich in kochendem W. und kochender Salzs. nicht verändern, bei Erwärmung mit Ammoniak oder Salpeters. aber Benzil zurücklassen. Salpeters. Silber fällt aus der geistigen Lösung des Körpers Cyansilber und aus dem Filtrat krystallisirt Benzil. Quecksilberoxyd, mit der geistigen Lösung erhitzt, wird reducirt und es tritt der Geruch des Benzoëäthers auf. Dieser Körper erscheint als eine Verbindung von Benzil mit Blausäure (Cyanwasserstoffbenzil); er besteht aus:

C	72,948	72,983	16	72,93
H	4,576	4,577	12	4,46
N	10,39	—	2	10,55
O	—	—	2	12,06
				100,00

Vermischt man eine heisse conc. geistige Benzilauflösung mit Ammoniak, so entsteht ein weisser, feinkörniger N.; lässt man diesen 10 Stunden lang bei + 70° stehen, wäscht ihn ab und lässt ihn aus Alkohol krystallisiren, so erhält man weisse, glänzende, irisirende, lange, dünne und platte Nadeln oder Blätter, welche in Wasser fast, in wässr. Ammoniak und Kali ganz unlöslich, in geistigem Ammoniak, Kali und Salzsäure aber ohne Veränderung löslich sind. Die alkoholische Lösung wird von Silber- und Bleisalzen nicht gefällt. Der Körper besteht aus:

C	85,49	85,61	42	85,51
H	5,12	5,24	30	4,95
N	4,83	4,44	2	4,69
O	—	—	2	4,85
				100,00

Neben diesem Körper bildet sich stets Benzoëäther und wahrscheinlich auch ein anderer, in Alkohol leicht löslicher, in kleinen Nadeln krystallisirbarer Stoff, welcher bis jetzt noch nicht rein abgeschieden werden konnte, aber in grösserer Menge entsteht, wenn man die weingeistige Benzilauflösung

unter stetem Kochen mit kleinen Mengen Ammoniak versetzt, bis sie sich milchig trübt.

Behandelt man Benzil mit Schwefelwasserstoff, so entsteht unter reichlichem Schwefelabsatz zwar kein Benzin, aber ein gelbes, dickflüssiges, nach Knoblauch riechendes Oel, welches in grösserer Menge bei Destillation einer weingeistigen Auflösung von Schwefelammonium mit Benzil erhalten wird. (*Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 186 — 192.)

Kleinere Mittheilungen.

Bereitung der alkoholischen Extracte aus frischen Kräutern nach Schmidt. Der Verf. hat aus *herb. Cicutae, Digitalis, Hyoscyami* und *Stramonii* nach folgendem Verfahren schön grüne, narkotisch schmeckende und riechende, nicht schimmelnde, aber sehr hygroskopische und daher nicht wohl pulverisirbare Extracte erhalten. Das frische Kraut wird im steinernen Mörser aufs Beste zerquetscht, dann mit dem dreifachen Quantum (dem Gewichte nach) Alkohol von 0,820 kalt digerirt, die gesättigt grüne Tinctur abgegossen; der Rückstand wird möglichst stark ausgepresst und noch ein paarmal mit Alkohol bis zur gänzlichen Erschöpfung behandelt; die dritte gewöhnlich schon letzte Digestion wird bei einer dem siedenden Alkohol nahe kommenden Temperatur vorgenommen, sämmtliche Tincturen werden zusammengegossen, filtrirt und der Alkohol davon aus einer zinnernen Blase oder gläsernen Retorte abdestillirt, der Rückstand aber in eine flache zinnerne Abrauchschale gegossen. Das an der Seitenwandung der Destillirblase oder Retorte anhängende Chlorophyll wird unter Anwendung von ein paar Unzen desselben Alkohols abgelöst und dem übrigen zugegossen, worauf man das Extract im Dampfbade unter stetem Umrühren bis zur gehörigen Consistenz abraucht. (*B. R. XXI. S.* 115 — 116.)

Darstellung von doppeltschwefels. Kali. W. Richter hat die Methode der *Ph. Bor.* folgendermassen abgeändert: Man nehme 4 Th. fein gepülvertes, vollkommen trocknes einfachschwefelsaures Kali, schütte es in ein porcellanenes Gefäss und giesse rasch 3 Th. reines rauchendes Vitriolöl darauf. Jetzt suche man durch Auf- und Niederdrücken mit Hülfe eines porcellanenen Pistills das Ganze zu einer Masse zu bringen. So wie das Vitriolöl eingetragen ist, geht die Verbindung vor sich, unter grosser Wärmeentwicklung. Es ist hierbei zu bemerken, dass die eingetretene Temperaturerhöhung so lange wie möglich unterhalten wird, damit die Masse nicht etwa durch zu heftiges Agitiren zu schnell abgekühlt werde. Wenn die Salzmasse erkaltet ist, übergiesst man sie mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser, löst das Salz über Feuer auf und dampft ab bis zum Krystallisationspunkte. Es schiesst ein Salz an in übereinander gelegten Plättchen, zu mitunter ziemlich grossen Krystallen anwachsend. Da dieses Salz sich leicht von der Mutterlauge befreien lässt, in Folge der erwähnten grossen Krystalle, so hat es wohl in technischer Hinsicht Vorzüge vor dem haarfein prismatisch krystallisirten Salz, welches letztere nicht so rasch von der Mutterlauge frei wird. Vollkommen rein ist aber blos das in haarfeinen Krystallen angeschos-

sene Salz, und um dieses zu bekommen, bedarf es nur einer nochmaligen Auflösung in der doppelten Menge kalten Wassers, und Befreiung vom ungelösten, ein Achtel des angewandten schwefelsauren Kalis betragenden schwefelsauren Kali durch Filtration und Umkrystallisirung. *(Arch. der Pharm. XXII. S. 72—73.)*

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheiten.

Den 8ten und 9ten Septbr. l. J. hält der nordteutsche Apothekerverein seine General-Versammlung in Leipzig. Der erste Tag ist der Stiftungsfeier und wissenschaftlichen Vorträgen gewidmet, der Zutritt nicht nur jedem Gebildeten gestattet, sondern es wird es sich der Verein zur besondern Ehre anrechnen, wenn Männer, welche sich für die Pharmacie oder eine ihrer Hülfswissenschaften interessiren, die Zahl der Versammelten durch ihre Gegenwart vermehren. Die Versammlung am zweiten Tag ist zur Berathung der innern Vereinsangelegenheiten bestimmt, und daher das Local nur wirklichen Vereinsmitgliedern geöffnet.

In Sachsen zählt jetzt der nordteutsche Apothekerverein 85 Mitglieder, die sechs Kreise bilden. Ein hohes K. S. Finanz-Ministerium hat für die in jedem Kreis circulirenden Bücher und Journale, gegen ein bestimmtes Abfindungsquantum, die Portofreiheit zugestanden, welche nun schon seit dem 1sten Juli vom Vereine benutzt wird.

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Pharmaceutisches Institut in Dresden.

Den 1sten October dieses Jahres beginnt in unserm Institute wieder ein neuer Cursus; diejenigen Herren Pharmaceuten, welche gesonnen sind, daran Theil zu nehmen, ersuchen wir hiermit, sich baldigst bei uns zu melden, damit wir die bessern Wohnungen für dieselben reserviren können. Das Vertrauen, welches uns bisher schon so vielfach bewiesen worden ist, verpflichtet uns zu dankbarer Anerkennung und wird uns stets in unserm Streben ermuntern, die Einrichtungen unsers Instituts immer mehr zu vervollkommnen.

Dr. *O. R. Abendroth.*
Dr. *Fr. Holl.*

Apotheken in grossen und kleinen Städten sollen unter annehmbaren Bedingungen verkauft, auch können den Herren Gehülfen zu jeder Wechselungszeit gute Stellen empfohlen werden durch den Apotheker

Fr. Loefasz zu Danzig.

Im Verlage von Ferdinand Hirt in Breslau ist erschienen und durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes zu beziehen:

Adolf Duflos,

Handbuch der pharmaceutisch-chemischen Praxis.

Zweiter Theil.

Auch unter dem Titel:

Die chemischen Heilmittel und Gifte,

oder praktische Anleitung zur Erkennung und Prüfung ihrer Eigenschaften, mit steter Berücksichtigung der Preussischen Pharmacopoe

für Aerzte, Physiker und Apotheker

in alphabetischer Ordnung entworfen. Mit 1 Steindrucktafel, einigen vergleichenden Tabellen über die üblichen medizinisch-chemischen Nomenclaturen, Medizinalgewichte, Maasse etc.

gr. 8. Velinpap. geh. 2 Thlr. 8 gr. (10 sgr.)

Die öffentliche Kritik hat die wissenschaftliche Tiefe und den hohen praktischen Werth dieses Werkes überall auf die ehrendste Weise anerkannt.

Bei Ferdinand Enke in Erlangen ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu erhalten:

Pharmaceutisches Correspondenzblatt f. Süddeutschland. Herausgegeben von einem Verein süddeutscher Apotheker. I. und II. Bd. jeder zu 25 Bogen. à 1 Bog. nebst 6 Anzeigeblättern à ¼ Bog. der Band in gr. 8. 2 fl. 42 kr. oder 1 Thlr. 16 gr.

Martius, Th. W. C. Entwurf einer Arzneitaxe. gr. 8. 7 Bogen. 48 kr. oder 12 gr.

Herberger, *Dr.* J. E., und **C. Hoffmann.** Entwurf einer zeitgemässen Apotheker-Ordnung mit besonderer Beziehung auf das Königreich Baiern. 7 Bog. gr. 8. geh. 48 kr. od. 12 gr.

Im vorigen Jahre erschienen:

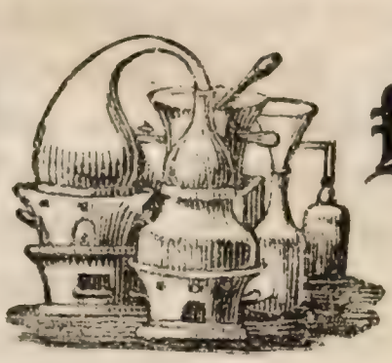
Martius, Th. W. C. Adressbuch sämmtlicher Apotheken-Besitzer in Baiern, diesseits und jenseits des Rheines. 8. 5 Bog. geh. 36 kr. oder 8 gr.

Klinksiek, *Dr. med.* ***Dr.*** Pauli's Apotheker-Ordnung. 8. geb. 3 Bog. 24 kr. oder 6 gr.

Wolf, J. C. H. Ueber den widerrechtlichen Verkauf von geheimen Arzneimitteln in medicinisch-polizeilicher Hinsicht. gr. 8. geh. 4 Bog. 24 kr. oder 6 gr.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



25. Juli 1840. № 30.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Ursprung des Traganths, von Lindley. — Die Mannaeiche Kurdistans, von Lindley. — Fluor, von Knox. — Essigsaures Zinkoxyd in der Hitze, von Völckel. — Darstellungsart der Rhodizonsäure, v. Heller. — Chem. Analyse der Emser Quellen, von Jung. — Böttger über das Verhalten organ. Stoffe zu Bleihyperoxyd in der Hitze und neue Pyrophore. — Untersuchung dreier Katechusorten, von Reinsch. — Aegyptische Tamarinden, von Landerer. — Das Labdanum von Rhodus und Lesbos, von Landerer.

Ursprung des Traganths; von Prof. J. Lindley.

Linné leitete dieses Gummi von seinem in Frankreich einheimischen *Astragalus Tragacantha* her, dem *A. massiliensis Lam.* De Candolle versichert jedoch, dass dieses Gewächs kein Gummi ausschwitze. Sodann hat man *A. creticus* als die Mutterpflanze der Drogue genannt, und es scheint, dass auf Candia eine geringe Portion davon gewonnen würde, gewiss aber nicht die Massen des Handels. Labillardière berichtet, dass auf dem Libanon *A. gummifer* den Traganth liefere, aber die von dort erhaltenen Proben sollen nicht mit dem Traganth des Handels übereinstimmen, da sie weiss, durchscheinender und schwerer in Wasser löslich sind. Endlich versichert uns Olivier, dass der grössere Theil der in Europa verbrauchten Drogue von einer Persischen Pflanze, dem *A. verus*, herkomme. Der einzige sichere Schluss, welchen man aus dem Vorhergehenden ziehen kann, ist, dass der Traganth eine Absonderung einiger Arten von Astragalus aus der merkwürdigen Abtheilung der Gattung ist, welche dornige Sträucher enthält.

Neuerlich hat Hr. James Brant, brit. Konsul zu Erzerum, wiederum Untersuchungen hierüber angestellt und Hrn. W. F. Strangways treffliche getrocknete Exemplare der Traganthpflanze von Kurdistan zugesandt, welche Letzterer Hrn. Lindley übergab. Eins ist mit folgender Aufschrift versehen: „Der Strauch, welcher die weisse oder beste Sorte des Traganthgummi's liefert.“ Dies ist *A. gummifer*, ein sehr hübscher, in den europäi-

schen Gärten unbekannter Busch; mit Myriaden gelber, kurzer, in Wolle verhüllter Blüthenähren bedeckt, welche mit kurzen grünen glatten Blättern umgeben sind. Das wenig mehr als spannenhohe Exemplar trägt 70 bis 80 solcher Aehren. — Hrn. Brant's zweiter Traganth ist bezeichnet: „Der Strauch, von welchem das rothe, oder schlechtere Traganth herkommt.' Dies ist eine völlig verschiedene Pflanze, mit haarigen gedornten Blättern, kegelförmigen Blüthenköpfen, deren federhaarige Kelche so lang als die Blumenkerne sind. Er steht der Willdenow'schen, von Lindley noch nicht gekannten *A. microcephalus* nahe, muss aber, wenn man sich auf die von dem genannten Schriftsteller und von De Candolle gegebenen Kennzeichen verlassen kann, verschieden sein. Auf Steven's Zeugniss hat De Candolle *A. Barba Jovis* davon getrennt. Wäre die Brant'sche Art unter dem letztern verstanden, so hätte sie nie mit *A. microcephalus* vereinigt werden können, da die Hülsen als kahl beschrieben sind. Willdenow nennt die Kelchzähne kurz, da sie in Brant's Pflanze ungewöhnlich lang sind und die Kerne fast verbergen. Endlich bezeichnen die von Willdenow krautspitzig genannten Blättchen durchaus nicht den langen steifen Stachel, in den sich die der Brant'schen Pflanze endigen. Es muss die letztere deshalb als eine neue Art angesehen werden, welche Lindley *A. strobiliferus* nennt und weiter unten charakterisirt.

Es geht aus diesen Mittheilungen Folgendes hervor: Der beste Traganth stammt wirklich, wie Labillardière angegeben hat, von *A gummifer* ab; für die Richtigkeit der Olivier'schen Annahme in Betreff des *A. verus* kam kein neueres Zeugniss hinzu; endlich ist die Existenz einer dritten Traganthpflanze deutlich nachgewiesen worden. Die Diagnose dieser Art lautet folgendermassen:

Astragulus strobiliferus Lindl. floribus in strobilum ovatum sessilem axillarem capitatis, bracteis imbricatis apiculatis, tomentosis, calycibus plumosis 5-fidis; laciniis corollae aequalibus, foliolis 3 jugis lanatis ovalibus apice aristatis glabris, basi angustatis. (Botan. register, Mai, 1840. miscell. notices. p. 38—39.)

Ueber die Mannaeiche Kurdistans; von Prof. J. Lindley.

Unter den Brant'schen bei der Abhandlung über den Traganth erwähnten Sammlungen befanden sich auch mehrere, meist noch unbeschriebene Eichen, und unter denselben eine Art, welche Lindley *Quercus mannifera* nennt und so charakterisirt:

Quercus (Robora) mannifera: ramulis glabris, foliis petio-

latis oblongis subcordatis incisis lobis obtusis supra glabris subtus pubescentibus, gemmis foemineis ovalibus sessilibus aggregatis imbrisatis glabris.

Obgleich weder Früchte noch Becherhüllen *(cupulae)* an den Exemplaren sich vorfanden, so ist der Baum doch ohne Zweifel von unserer *Q. sessiliflora*, mit welcher er allein verglichen werden kann, zu unterscheiden. Die Blätter sind viel dünner und breiter, auch zeigen die Blattstiele und Venen keine Spur der gelben Färbung, welche bei der einheimischen Art so charakteristisch ist. Der beigelegte Name rührt von folgendem, mit Herrn Brant's eigenen Worten wiedergegebenem Umstande her:

„Die Manna von Kurdistan schwitzt aus der Oberseite der Blätter dieser Eiche während der heissesten Monate des Jahrs. Die Einwohner schneiden die Zweige ab und tauchen dieselben in kochendes Wasser, bis die Manna völlig aufgelöst ist. Dann nimmt man sie heraus und dampft die Flüssigkeit zur Consistenz von dickem Honig ab. Ist sie erkaltet, so formt man sie in flache runde Kuchen, welche als Zuckerwerk verkauft werden. Die Stämme erzeugen die Manna nur aller 4 oder 5 Jahre. Sie soll keine abführende Wirkung zeigen. Galläpfel werden von dieser Eiche nicht gesammelt. Ein armenischer Arzt zu Van theilte mir mit, dass er sie häufig Ammen verordnet habe, um die Milch zu vermehren. Die grösste von ihm verordnete Gabe ist einmal 71 Drachmen *Avoirdupois*-Gewicht gewesen. Die Einwohner nennen es *Ghezen-ghevée*, *Ghiok-helvahsée* und *Koodret-helvahsée*. Von dem Umstande, dass die Manna auf der Oberseite der Blätter so gut als auf Steinen gefunden wird, behaupten sie, dass es vom Himmel tropfe; daher der Name: *Ghiok-helvahsée* (Himmels-Zuckerwerk). Die Weiden von Van waren, als ich mich dort befand, mit einer syrupartigen Flüssigkeit bedeckt, welche in Geschmack und äusserm Ansehen vollkommen der Eichenmanna gleich, und der Doctor gab an, dass es das Produkt eines kleinen Insekts (wie ich glaube einer Wanzenart) sei, welche an diesen Bäumen gemein war."

Die Manna selbst, von welcher Lindley eine ziemliche Portion erhielt, ist mit Unreinigkeiten vermischt, besitzt aber einen sehr angenehmen Geschmack, mit dem Schleimigen des Gummi's und der Zähigkeit des gekochten Zuckers *(boiled sugar)*. Die chemische Zusammensetzung soll durch Hrn. Edw. Solly oder Andere untersucht werden. Bei einer viel niedrigeren Temperatur, als die des kochenden Wassers, wird die Substanz flüssig, und kann leicht in die von Hrn. Brant erwähnten Kuchen geformt werden. In der Kälte ist sie hart und zerbrechlich. *(Botanic. Register Mai et Juni* 1840. *miscellan. notices S.* 39—41.*)*

Ueber Fluor, von G. J. Knox.

Nach den frühern von G. J. und Th. Knox bekannt gemachten Versuchen (Centralbl. 1836. 594 und 750) war es allerdings wahrscheinlich, dass es dem Verf. gelungen sei, in ihren Flussspathgefässen wirklich das Fluor aus dem Fluorquecksilber auszutreiben und direct Fluorgold zu bilden. Doch ging daraus gar nichts über die Eigenschaften des Fluors selbst hervor. Diese Lücke hat der Verf. auszufüllen versucht.

Der in das früher beschriebene Flussspathgefäss passende Flussspathstöpsel wurde zu dem Ende so vorgerichtet, dass er sich nach innen fast bis zum Boden des Gefässes verlängert, und mit drei senkrechten Bohrungen versehen, von denen die eine ganz durch ging, die andern beiden nur bis zum dritten Theile. In das durchgehende Loch wurde ein Platindraht als negative Elektrode gebracht, in das eine der kleinern ein dünnerer, um ein zur positiven Elektrode dienendes Stück Holzkohle gewundener dünnerer Platindraht, in das andere kleine Loch endlich brachte man ein Goldblatt, etwas Lackmus oder eine andere Substanz, auf welche man das isolirte Fluor einwirken lassen wollte. Nun füllte man das Gefäss zur Hälfte mit reiner wasserfreier Fluorwasserstoffsäure und senkte den negativen Platindraht in die grosse Durchbohrung nur so weit herab, dass das Wasserstoffgas in dem Loche in die Höhe steigen musste, ohne sich mit dem im Gefässe entwickelten Fluor zu vermischen. Nun verband man die Drähte mit den Polen einer Batterie von 60 Plattenpaaren und liess diese zwei Stunden lang einwirken. Das Lackmus wurde geröthet, Gold nicht angegriffen, dagegen in Folge eines Eisengehalts der Holzkohle Fluoreisen gebildet. — Man reinigte die Kohle von Eisen und wiederholte den Versuch. Nun bildete sich Fluorsilicium. — In einem dritten Versuche wurde nun die Kohle auch noch durch Behandlung mit Salpeters. und dann mit reiner Flusssäure im Sieden von Silicium gereinigt. Jetzt wurde das Lackmus nicht sogleich geröthet, aber nach zwei Stunden gebleicht, Gold nicht angegriffen. Man setzte den Versuch 15 Stunden lang fort. Nach dieser Zeit war das Lackmus verschwunden, das Gold hatte sich braun gefärbt und zu einem Kügelchen zusammengeballt. Der Platindraht erschien nur da, wo er mit der Holzkohle in Berührung gewesen war, etwas angegriffen. — Wenn der negative Platindraht durch den Stöpsel bis auf den Boden des Gefässes herabging, so stieg das Wasserstoffgas nicht durch das Loch empor, sondern kam mit dem Fluor in den Recipienten, wo es bei Annäherung eines Lichtes explodirte, ein Beweis, dass es ohne erhöhte Temperatur sich nicht mit dem Fluor verbinden kann. — Das Fluorgas erwies sich als farblos. Andere Versuche konnten, da es mit Fluorwasserstoffgas gemengt war, nicht angestellt werden.

Man schmolz in einer gekrümmten Glasröhre Fluorblei, brachte den mit Holzkohle verbundenen Platindraht mittels eines Stöpsels in den einen Röhrenschenkel und tauchte den negativen Draht blos in das geschmolzene Fluorid. Als man die Batterie schloss, entwickelten sich an der Kohle schnell Gasblasen, welche, sobald sie über die Oberfläche des geschmolzenen Fluorbleis gelangten, sogleich auf das Glas wirkten. Lackmus wurde nicht gebleicht, Goldblatt und Platindraht nicht angegriffen.

Leitet man Selendampf über geschmolzenes Fluorblei in dem Platinapparate, dessen sich der Verf. zu Darstellung von Fluorkohlenstoff und Fluorcyan* bediente, so bildet sich Selenblei und in dem erkälteten Recipienten verdichten sich Krystalle, welche denen des Fluorkohlenstoffs ähnlich, in starker Flusssäure löslich, in hoher Temperatur unverändert sublimirbar, durch Wasser und Säuren, analog dem Fluorschwefel und Fluorphosphor, in Selensäure und Flusssäure zersetzbar sind, also Fluorselen. (*Lond. and Edinb. philos. Magaz.* 1840. *March. p.* 192—194.)

Ueber das Verhalten des essigsauren Zinkoxyds in der Hitze, von Voelkel.

Unterwirft man wasserfreies essigsaures Zinkoxyd in einer Glasretorte der trocknen Destillation, so schmilzt es und es bildet sich, unter beständigem Kochen der Masse, ein aus perlmutterglänzenden Blättchen bestehendes dickes, weisses Sublimat. Ausserdem erhält man concentrirte Essigsäure, Kohlensäure und ziemlich viel Aceton, vermischt mit dem ölartigen Körper, der so unpassend Dumasin genannt worden ist und der gegen das Ende der Destillation das Sublimat zum Theil gelb zu färben anfängt. In der Retorte bleibt Zinkoxyd zurück, frei von Kohlensäure und Essigsäure, nur gemengt mit ein wenig Kohle. Das krystallisirte Sublimat raucht an der Luft, riecht nach höchst concentrirter Essigsäure und schmilzt sehr leicht, wobei es sich partiell wieder sublimirt, aber zugleich Essigsäure abgiebt und geruchlos wird. Auf gleiche Weise verändert es sich schon beim längeren Stehen an der Luft. Was zurückbleibt verhält sich dann wie neutrales essigsaures Zinkoxyd. Gleich diesem ist das unveränderte Sublimat in W. leicht löslich. Beim Verdunsten der Lösung entweicht Essigsäure und man erhält neutrales Zinksalz. Hieraus scheint hervorzugehen, dass dieses Subli-

---

* Wir gestehen, des Verf. Arbeit über Fluorkohlenstoff und Fluorcyan, deren Existenz aus dieser Aeusserung hervorgeht, eben so wenig zu kennen, als diese beiden Körper selbst. *D. Red.*

mat ein sehr leicht zersetzbares, saures, essigsaures Zinkoxyd ist, vielleicht zusammengesetzt nach der gewöhnlichen Formel der sauren Salze.

Man versuchte wasserfreies essigsaures Zinkoxyd in heisser, concentr. Essigsäure aufzulösen. Beim Erkalten krystallisirte ein Salz in glänzenden Blättern, welches sich nach starkem Auspressen zwischen Löschpapier im Ganzen wie das Sublimat verhielt, also ungewiss liess, ob die Essigsäure, die es ausdunstete, gebunden war oder nur anhing. Ein eben so unbefriedigendes Resultat gab der Versuch, das wasserfreie Zinksalz mit nur halb so viel höchst concentrirter Schwefelsäure, als zur Abscheidung der Essigsäure erforderlich war, zu destilliren. *(Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 220—222.)

Neue Darstellungsart der Rhodizonsäure, von Heller.

Nach der verbesserten Methode des Verf. wird das mit Steinöl geschlämmte und zwischen Fliesspapier gepresste Kohlenoxydkalium, welches ausser Steinöl, Kohle und Kali noch zwei eigenthümliche, von einander ganz verschiedene, noch nicht untersuchte Körper enthält, wiederholt mit Alkohol von 0,850 behandelt, bis er nicht mehr bedeutend gefärbt ist, wodurch das Kali, Steinöl und einer der erwähnten Körper, der dem Alkohol eine hyazinthrothe Farbe ertheilt, entfernt wird. Nach dem Abgiessen des Alkohols wird die schwarze Masse mit etwa $\frac{1}{3}$ ihres Volums Wasser geschüttelt und so lange Alkohol zugesetzt, bis sich die Masse von der Flüssigkeit trennt. Die abgegossene Flüssigkeit hat viel Kali und den zweiten der erwähnten Körper aufgenommen, der dunkelbraun ist und durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt wird. Man wiederholt letztere Operation öfters, bis das Wasser nicht mehr braun, sondern hellgelb ist. Das noch nasse Kohlenoxydkalium wird nun, in Wasser zertheilt, mit sehr verdünnter Schwefelsäure nach und nach zersetzt. Es erfolgt Aufbrausen von entweichender Kohlensäure; man setzt dann Alkohol zu, um die Masse zu präcipitiren, giesst die gelbbraune, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit ab, setzt wieder verdünnte Säure zu, wäscht und fällt mit Alkohol, bis die Masse endlich nicht mehr alkalisch reagirt. Sollte man zu viel Schwefelsäure zugesetzt haben, so wird Rhodizonsäure frei, da die Schwefelsäure das Kalisalz zerlegt, und die Masse reagirt dann schwach sauer; man neutralisirt in diesem Falle wieder mit kohlensaurem Kali.

Man hat nun bei dem rhodizonsauren Kali schwefelsaures Kali, welches ohnehin bei der Zerlegung des rhodizonsauren Kali's mittels schwefelsäurehaltigem Alkohol als unlöslich zurückbleibt. Die rothe Masse wird auf einem Filtrum gesammelt, mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Das so er-

haltene Salz ist dunkelroth, bei einem starken Gehalt an schwefelsaurem Kali aber blässer; es giebt ein feines, sammtartig anzufühlendes Pulver und lässt sich unverändert aufbewahren. Aus dem Kalisalz gewinnt man die Rhodizonsäure, wie schon früher beschrieben, durch Zersetzung mittels schwefelsäurehaltigem starken Alkohol in gelinder Wärme und Verdampfen der Lösung bis zur Krystallisation, wo die Säure in blass orangegelben, feinen kurzen Nadeln anschiesst. Die Mutterlauge kann bei vorsichtigem Krystallisiren ganz frei von Rhodizonsäure erhalten werden; sie ist intensiv rothbraun, von widrigem, Steinöl ähnlichem Geruch.

Man erhält die Rhodizonsäure auch durch Zersetzung des rhodizonsauren Bleioxyds (durch Fällung des reinen Kalisalzes mittels essigsaurem Bleioxyd dargestellt) mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, dunkel hyazinthrothe Flüssigkeit wird zur Krystallisation abgedampft, wobei man dunkle, nadelförmige Krystalle erhält, die einen blaugrünen Metallglanz besitzen. Die Mutterlauge ist sehr dunkel und kann fast frei von Rhodizonsäure abgegossen werden. Die aus dem Bleisalze erhaltenen Krystalle der Säure sind stets sehr dunkel, die aus dem Kalisalze aber blass orange gefärbt, welche letztere Farbe die der Säure eigenthümliche zu sein scheint. Eine kleine Verunreinigung der Säure, das Berühren mit den Fingern reicht schon hin, die Säure dunkel zu färben, ebenso werden die Krystalle schon an der Luft roth.

Für die Zusammensetzung der Säure wurde bei wiederholten Analysen die früher angegebene Formel $C_3 O_5$ (wornach sie in 100 Th. 31,64 C und 68,36 O enthält) gefunden. *Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 232—243.)

Chemische Analyse der Emser Quellen, vom Amtsapotheker Jung.

Eine neue Untersuchung der Emser Mineralquellen hat folgende Resultate gegeben:

a) Kohlensäuregehalt u. s. w.

	Gramme per 16 Unz. Nürnb. med. Gew.			Kubikzoll frei bei der Temp. der Quelle.	Quellen-temperatur	Spec. Gew.	Durch Kochen entwickelt cub.″		
	im Ganzen	gebunden	frei				Kohlensäure	Luft	Stickgas
Kesselbrunnen	16,138	8,713	7,425	16,448	+37,5°R.	1,0038	12,913	2,212	0,052
Fürstenquelle	17,446	10,105	7,341	15,676	+28,5°R.	1,0042	13,958	4,068	0,063
Krähnchen	20,257	7,743	12,514	26,816	+26° R.	1,0037	20,340	3,100	0,003

b) Feste Bestandtheile in 16 Unzen.

	Kessel-brunnen.	Fürsten-brunnen.	Krähnchen.
Doppelt kohlens. Natron	14,7418 Gr.	16,5526 Gr.	12,6108 Gr.
Kohlens. Lithion	Spuren	Spuren	Spuren
Schwefels. Natron	0,3538	0,3678	0,3981
Chlormagnesium	0,3318	0,5248	0,3758
Chlornatrium	7,0216	6,8335	6,3349
Kieselerde	0,3684	0,4342	0,2842
Kohlens. Eisenoxydul u. Manganspuren	0,0576	0,0195	0,0096
Thonerde	0,1184	0,0789	0,0526
Kohlens. Kalk und Strontianspuren	1,4474	1,5263	1,4400
Kohlens. Magnesia	0,3200	0,6206	0,4975
Summe	47,7608	26,9582	22,1035
Davon sind unlöslich	2,3118	2,6795	2,3839
Freie Kohlensäure	7,4250	7,3410	12,5140

c) Absatz der Abflusskanäle.

	Kesselbrunnen.	Fürstenbrunnen.
Kohlens. schwefels. u. salzs. Natron	0,060	0,040
Unlösliche Theile	0,540	0,630
Fluorcalcium	Spuren	Spuren
Phosphorsaure Thonerde	0,030	0,060
Eisenoxyd	1,810	4,370
Manganoxyd	0,786	1,150
Kohlensaurer Kalk	93,080	90,100
Kohlensaures Strontian	0,040	0,010
Kohlensaure Magnesia	4,348	3,640
	100,694	100,000

(*Jahrb. für Deutschl. Heilquellen.* 1840. *S.* 212 — 258.)

R. Boettger über das Verhalten mehrer organischer Stoffe zu Bleihyperoxyd in der Hitze und einige neue Pyrophore.

Folgende Versuche sind eine Fortsetzung der bereits im Centralbl. 1837. S. 51 mitgetheilten.

Es schien früher, dass nur der fatescirten, des Krystallwassers

beraubten, nicht aber der gewöhnlichen, krystallisirten Weinsteinsäure die Eigenschaft, mit Bleioxyd beim Zusammenreiben zu erglühen, zukomme, aber er hat seitdem gefunden, dass wenn man auf ein Mischungsgewicht gewöhnliche, nicht fatescirte Weinsäure vier Mischungsgewichte Bleihyperoxyd, oder dem Gewichte nach ungefähr einen Theil Weinsteinsäure und sechs Theile Bleihyperoxyd anwendet, eine ebenfalls mit Erglühen begleitete Zersetzung beider Stoffe während des heftigen Zusammenreibens eintritt.

Reibt man einen Gewichtstheil reinen, aus Honig dargestellten trocknen Krümelzucker mit sechs Gewichtstheilen gleichfalls staubtrocknem Bleihyperoxyd zusammen, so erfolgt gleichfalls in ganz kurzer Zeit eine Zersetzung, unter heftigem Erglühen der ganzen Masse. Ganz dasselbe findet unter gleichen Umständen und bei denselben Gewichtsverhältnissen mit Mannit statt. Wendet man gewöhnlichen, krystallisirten Rohrzucker an, so ist das beste Verhältniss zum Gelingen des Versuchs ein Gewichtstheil Rohrzucker auf acht Gewichtstheile Bleihyperoxyd. Reibt man z. B. ½ Drachme Rohrzucker mit 4 Drachmen Bleihyperoxyd in einem Porcellanmörser tüchtig zusammen, so erfolgt schon innerhalb 1 bis 2 Minuten eine höchst energische Entzündung der Masse, wobei, wie überhaupt bei den meisten dieser Zersetzungsprozesse, fein zertheiltes Blei und eine grosse Menge Kohle resultirt, während als gasförmige Produkte meistens Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Wasserdämpfe auftreten.

Schleimsäure und Bleihyperoxyd, in dem Verhältnisse von 1 : 6, entzündeten sich nicht, obwohl das Gemisch beim Reiben, besonders wenn man es mit dem Pistill etwas stark und stossweis an den Mörserrand drückt, partiell unter schwachen Platzungen sich zersetzte. Gummi, Stärkmehl, Lycopodium, Harnsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure verhalten sich, in den verschiedenen Mischungsverhältnissen angewandt, beim Zusammenreiben mit Bleihyperoxyd, ganz indifferent; dagegen erglüht ein Gewichtstheil krystallisirte Traubensäure mit acht Gewichtstheilen Bleihyperoxyd nach kurz andauerndem Zusammenreiben sehr heftig. Keine Säure wirkt aber energischer auf jenes Hyperoxyd, als vollkommen trockne Gallussäure; reibt man 1 Drachme Gallussäure mit 6 Drachmen Bleihyperoxyd zusammen, so erfolgt äusserst schnell, unter dem heftigsten Funkensprühen, eine gegenseitige Zersetzung, wobei gleichfalls Kohle und fein zertheiltes Blei resultiren, welches sich an der Luft sehr schnell zum Theil in gelbes Bleioxyd verwandelt. Gerbsäure wirkt ebenfalls, jedoch lange nicht so energisch wie Gallussäure.

Reibt man 2 Atome krystallisirte Oxalsäure mit 1 Atom Bleihyperoxyd, oder dem Gewichte nach gleiche Theile von beiden zusammen, so tritt gleichfalls in kurzer Zeit eine gegenseitige Zersetzung der Stoffe ein,

die jedoch niemals mit einer Feuererscheinung begleitet ist. Dabei tritt die Hälfte des Sauerstoffs vom Ueberoxyd an die Oxalsäure, Kohlensäure bildend, die zum Theil gasförmig entweicht, zum Theil mit dem Bleioxyde zu kohlensaurem Bleioxyde sich verbindet, während die 3 Atome Krystallwasser in starken sichtbaren Dämpfen aus der bedeutend aufschwellenden Masse emporsteigen.

Wendet man zu allen den so eben angeführten Versuchen statt des Bleihyperoxyds chemisch reines (durch Schmelzen von kohlensaurem Manganoxydul mit chlorsaurem Kali und nachherigem Auslaugen bereitetes) Manganhyperoxyd, oder schwarzes Nickel- oder Kobaltoxyd, selbst in ganz verschiedenen Mischungsverhältnissen an, so gelingt es niemals, ähnliche Erscheinungen hervorzurufen.

Ein bis zwei Loth staubtrocknes gallussaures Antimonoxyd (durch Fällung des Brechweinsteins mittels Gallussäure gewonnen) in einer kleinen gläsernen Kugelröhre über einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge so lange geglüht, bis die Masse keinen Dampf mehr ausstösst, und dann die Kugelröhre schnell mit einem gut passenden Korke verschlossen, hinterlässt eine schwärzliche Masse, die erkaltet, bei mittlerer Temperatur an die Luft gebracht, sich fast augenblicklich entzündet und glimmend verbrennt. Gallussaures Kupferoxyd eben so behandelt, hinterlässt eine dunkelbraune, dem Glase nicht anhaftende, pulverförmige Masse, die sich, an die Luft gebracht, nicht von selbst entzündet, ja nicht einmal durch brennenden Zunder zum Glühen gebracht werden kann. Gallussaures Bleioxyd lässt sich schon für sich im trocknen Zustande durch eine brennende Kerze wie Zunder entzünden und fährt, gerade so wie Zinnoxydul, fort zu brennen. Glüht man das Salz bei abgehaltener Luft genau auf die vorhin angeführte Weise, so entweicht in den verschiedenen Glühperioden, je nachdem man die Hitze steigert oder verringert, ein Gemisch von Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas, und als Glührückstand verbleibt eine grösstentheils aus Kohle und feinzertheiltem Blei bestehende Masse, die sich ungemein leicht, nachdem sie erkaltet, und bei mittlerer Temperatur an die Luft gebracht, entzündet und unter starkem Glimmen verbrennt. Das trockne, schneeweiss aussehende weinsteinsaure Eisenoxydul, welches man bekanntlich nach längerer Digestion einer concentrirten Lösung der Weinsteinsäure mit präparirter Eisenfeilspäne (der sogenannten *limatura Ferri praeparata* der Pharmacopoe) gewinnt, hinterlässt nach dem Glühen eine vollkommen schwarze, der gläsernen Kugelröhre nicht im mindesten anhaftende Masse, die sich, erkaltet an die Luft gebracht, augenblicklich entzündet und so lange zu glühen fortfährt, bis Alles in prächtig roth aussehendes Eisenoxyd sich verwandelt hat. Weinsteinsaures Cadmiumoxyd, das, um eine

Verflüchtigung des reducirt werdenden Cadmiums zu verhüten, nur bis zu dem Zeitpunkte, wo die Masse dunkelgrau zu werden anfängt, geglüht werden darf, zeigt nicht die Eigenschaft, beim Zutritt der Luft zu erglühen, obwohl sich der Glührückstand durch glimmenden Zunder mit Leichtigkeit entzünden lässt und dann gänzlich zu braunem Cadmiumoxyd verbrennt. Reines weinsteinsaures Zinkoxyd verhält sich ganz so, wie das vorhergehende Salz, und hinterlässt nach dem absichtlichen Entzünden der geglühten Masse Zinkoxyd. Weinsteinsaures Kupferoxyd hinterlässt nach dem Glühen eine dunkelbraun aussehende, an der Luft sich nicht entzündende Masse, die aber durch brennenden Schwamm leicht erglüht und zu Kupferoxyd verbrennt. Der beim Glühen der Masse, der Flamme zugekehrt gewesene Theil der gläsernen Kugelröhre erscheint stets an den Innenseiten der Röhre mit einer dünnen blanken Kupferhaut überzogen. Weinsteinsaures Nickeloxydul hinterlässt nach dem Glühen ein pechschwarzes, sich nicht entzündendes Pulver, welches, wegen seiner ungemeinen Feinheit, während des Glühens wie eine leicht bewegliche Flüssigkeit zu kochen scheint. Weinsteins. Zinnoxydul hinterlässt eine dem Glase stark adhärirende, zusammenhängende, grauschwarze Masse, die wohl durch brennenden Schwamm entzündet werden kann, niemals aber von selbst, der Luft ausgesetzt, erglüht. Weinsteinsaures Manganoxydul hinterlässt nach dem Glühen eine pechschwarze, äusserst fein zertheilte Masse, die dem Glase nicht im Mindesten anhaftet. Erkaltet an die Luft gebracht, entzündet sie sich in einiger Zeit, was aber, wenn man nicht recht genau Acht giebt, kaum zu bemerken ist, indem die Masse beim Erglühen scheinbar von Innen nach Aussen zu sich etwas erhebt oder aufbläht, und eine mehr braune Farbe, in Folge der Bildung von Manganoxyduloxyd, annimmt. Traubensaures Bleioxyd hinterlässt nach dem Glühen nicht, wie man vermuthen sollte, ein dem verkohlten weinsteinsauren Bleioxyde ähnlich aussehendes Pulver, sondern vielmehr eine etwas zusammenhängende, grauschwarz aussehende Masse, die sich jedoch, gerade so wie das geglühte weinsteinsaure Salz, augenblicklich an der atmosphärischen Luft entzündet. Auf der Oberfläche der entzündeten Masse gewahrt man eine unzählige Menge reiner Bleikügelchen, die sich jedoch nach und nach fast sämmtlich in gelbes Bleioxyd verwandeln. Citronsaures Zinkoxyd hinterlässt ein pechschwarzes Pulver, welches sich nicht von selbst entzündet, aber durch brennenden Schwamm zum Verglimmen gebracht werden kann. Oxalsaures Manganoxydul zeigt keine pyrophorische Eigenschaften. *(Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 87 — 93.)

Vergleichende Untersuchung dreier Katechusorten, von H. Reinsch.

Gelbes Katechu. *Terra japonica. Courry.*	Braunes, künstliches Katechu.	Aechtes braunes Katechu. *Succus Catechu. Cassu.*
Es besteht aus würfelförmigen zollgrossen und grösseren Stücken, welche auf dem Bruch schmutzigweiss bis hellbraun sind, mit weissen oder braunen runden Einsprengungen, und einer glänzendbraunen $\frac{1}{4}$ bis 1 Linie dicken Rinde, welche zuweilen fehlt, umgeben.	Ist theils vollkommen geflossen, fest, schwarzbraun, glänzend, spröde, von flachmuschligem Bruch, hie und da mit feinen, gelben Punkten von chroms. Kali eingesprengt, theils porös leichter, von unvollkommener Schmelzung herrührend.	Besteht theils aus faustgrossen und grösseren eckigen Stücken von dunkelrothbrauner Farbe, welche in Blätter eingewickelt sind, theils aus kleineren, rundlichen, poröseren, mit einem röthlich braunen Pulver bestreuten Stücken.
Es ist kaum hygroscopisch.	Zieht an der Luft Feuchtigkeit an und wird klebend, zuweilen jedoch fehlt ihm diese Eigenschaft.	Ist nicht merklich hygroscopisch.
Leicht zerreiblich, dabei ein schmutzig gelbes Pulver gebend.	Zerreibt sich schwer, und backt dabei zusammen und giebt ein zimmtbraunes Pulver. Reibt man 2 Stücke aneinander, so bildet sich ein gelber Strich.	Zerreibt sich leicht, ohne zusammenzubacken und bildet ein rothbraunes Pulver, ähnlich zerriebener Chocolade. Zwei Stückchen aneinander gerieben geben einen röthlichen Strich.
Hängt schwach an der Zunge an, schmeckt zusammenziehend und dann süsslich.	Klebt nicht an die Zunge, und schmeckt weit herber als das vorhergehende ohne merklichen süssen Nachgeschmack.	Verhält sich wie das künstliche.

Gelbes Katechu. *Terra japonica. Courry.*	Braunes, künstliches Katechu.	Aechtes braunes Katechu. *Succus Catechu. Cassu.*
Bei der Digestion mit 2000 Thl. Wasser löst es sich unvollkommen auf, eine gelbrothe klare Tinctur bildend, welche nach dem Filtriren nicht unklar wird. Der Rückstand ist gelblichbraun und beträgt 46 p. c. vom Katechu.	Verhält sich wie das gelbe, doch ist die Tinctur etwas dunkler gefärbt. Der Rückstand gleicht dem vorhergehenden; er betrug aber nur 18 p. c.	Bildet eine rothbraune Tinctur, welche nach dem Filtriren trübe wird. Der Rückstand ist ein dunkler braunes Pulver u. betrug 10 p. c.
Mit Galläpfeltinctur entstand keine Trübung.	Bildete sich sogleich eine schmutzigweisse Trübung.	Keine Trübung.
Mit Jodtinctur keine Trübung.	Eine reichl. schwarze Trübung, welche jedoch nach einiger Zeit wieder verschwindet.	Keine Trübung.
Mit 2fach chromsaurem Kali entsteht nicht sogleich eine braune Fällung, sondern die Flüssigkeit nimmt erst eine dunkelrothe Farbe an, nach Verlauf einer Viertelstunde entsteht aber ein brauner Präcipitat.	Es entsteht sogleich eine braune Trübung.	Es bildet sich ein reichlicher brauner Präcipitat.
In 500 Theilen kochendem W. löst es sich fast ganz mit gelblich brauner Farbe auf; das Decoct trübt sich aber schnell beim Erkalten, so dass es sich nicht wohl filtriren lässt. Nach einigen Tagen scheidet sich eine grosse Menge weisser warzenförmiger Hänfchen von Katechusäure aus, das Filtrum ist mit	Verhält sich ähnlich wie das gelbe, es scheidet sich aber bei weitem weniger Katechusäure aus, und auf dem Filtrum finden sich viel weniger weisse Kügelchen.	Ist vollkommen mit dunkelbrauner ins Rothe schillernder Farbe löslich. Die Auflösung wird beim Erkalten nicht gelb und trüb, sondern bleibt ziemlich hell und braun. Es scheidet sich aus demselben keine weisse Katechusäure ab, sondern ein braunes Pulver;

Gelbes Katechu. *Terra japonica. Courry.*	Braunes, künstliches Katechu.	Aechtes braunes Katechu. *Succus Catechu. Cassu.*
einer grossen Menge weisser Kügelchen bedeckt.		auf dem Filtrum war nur hier und da ein weisses Kügelchen.
100 Theile trocknes Katechu mit 500 Theilen Aether digerirt bilden eine gelbliche Tinctur, dabei bleibt ein Pulver zurück, welches nicht aufquillt. Die ätherische Lösung verdunstet, hinterlässt eine klare hellgelbe, gummiähnl. Masse, welche nach und nach zu sternförmigen Häufchen erstarrt u. 50 p. c. von dem angewendeten Katechu beträgt.	Es packt dabei zusammen und bildet eine gelbliche Tinctur. Verhält sich wie beim Gelben, doch bilden sich weit weniger solche Sterne darin. Der Rückstand betrug 30,5 p. c.	Bildet eine gelbliche Tinctur, bleibt pulverig und quillt auf. Es bleibt eine trübe Masse zurück, welche etwas dunkler gefärbt ist, und nach und nach zu kleinen Körnern erstarrt und 40,5 p. c. beträgt.
Mit dem vom Aether erschöpften Rückstand bildet absoluter Weingeist eine gelbbraune Lösung, welche zu einer gelblichen Masse eintrocknet, in der sich ebenfalls sternförmige Häufchen bilden, sie betrug 20 p. c.	War mit dunkler braunen Farbe als das gelbe löslich, zu einer vollkommen klaren, ohne jene sternförmigen Häufchen enthalt. Masse eintrocknend, sie betrug 50 p. c.	Es bildete sich eine rothbraune, etwas trübe Lösung, die zu einer nicht ganz klaren, braunrothen, gummiartigen Masse eintrocknete und 40,5 p. c. betrug.
Der in Aether und absolutem Alkohol unlösliche Rückstand war flockig und betrug 30 p. c.; mit kaltem Wasser übergossen bildete er eine trübe gelbliche Lösung, jedoch blieb noch ein Theil ungelöst zurück, der aber durch Erhitzung gelöst wurde, und sich nach dem Erkalten wieder in Flocken ausschied.	Der Rückstand betrug 19,5 p. c. und verhielt sich wie der vom gelben Katechu.	Der Rückstand betrug 19 p. c., bildete mit dem W. eine dunkler gefärbte Lösung, und nachdem dieselbe zum Kochen erhitzt worden war, schieden sich nur wenige Flocken bei der Erkaltung aus.

(B. R. XXI. p. 169 — 179.)

Ueber ägyptische Tamarinden, von Landerer.

Diese Tamarinden haben die Form kleiner Kuchen, welche 8—10 Unzen wiegen, sind von allen Seiten mit Flugsand bestreut und so hart, dass man Mühe hat sie zu zerschlagen; im Innern sind sie gesprenkelt in Folge unzähliger Samenstücke und ganz mit Opiumkuchen, die dicht mit Rumexsamen bestreut sind, zu vergleichen. Der Geschmack der ägyptischen Tamarinden ist mehr süss als sauer zu nennen, und lässt man sie fein zerschnitten einige Tage im Wasser liegen, so nehmen sie ein dreifaches Volumen an, werden teigig, bekommen eine schöne schwarze Farbe, welche vorher nur tiefbraun war, und gleichen sodann den gewöhnlichen Tamarinden mit Ausnahme der charakteristischen Säure. Die Zubereitung dieser Tamarinden geschieht auf dieselbe Weise wie in Westindien. Aie anfangs März gesammelten Früchte werden enthülset, sammt den Samen mittels Walzen zusammengequetscht und zu einem Teige vereinigt, aus den man Kuchen formt, welche im Sande umgekehrt und an der Sonne getrocknet werden, bis sie steinhart geworden, sodann in Portionen zu 150 Oka in lederne Säcke gepackt, auf Kameele geladen und nach Kairo oder Alexandrien zum Verkaufe gesendet. Diese Sorte Tamarinden wird für die vorzüglichste und wirksamste gehalten und daher theurer bezahlt, und soll ganz besonders aus Medina nach Aegypten kommen.

Ein griechischer Kaufmann erzählte auch, dass man in Marseille, Livorno und Malta, wohin ganze Schiffsladungen von Tamarinden aus Alexandrien, also auch aus Perut gesendet werden, diese Kuchen zerkleinert, in hölzernen Fässern mit heissem Wasser übergiesst und so Monate lang in Kellern aufbewahrt. Dadurch quellen sie ums Zwei- oder Dreifache auf, werden teigig und schwarz; sodann werden von Kindern die Samen ausgesucht, das Mark mit Weinstein durchgeknetet oder durchgetreten, und sodann in Schachteln oder Fässer gepackt und nach Paris, Mailand und Triest versendet. *(B. R. XXI. p.* 238—240.)

Ueber das Labdanum von Rhodus und Lesbos, von Landerer.

Cistus creticus findet sich nicht nur auf sämmtlichen Inseln des Archipels, sondern beinahe in allen Theilen Griechenlands; es ist ein kleiner, sehr niedlicher Strauch von 1—2½ Fuss Höhe. Die Pflanze hat besonders zur Blüthezeit einen sehr angenehmen, feinen aromatischen Geruch, und die Blüthen, Blätter, so wie fast alle übrigen Theile der Pflanze sind so klebrig, dass beinahe die Finger daran kleben bleiben. Diese Klebrigkeit der

Pflanze soll jedoch sehr verschieden und auf gut gedüngten Feldern, die man zu den Pflanzungen der Cistusrosen auswählt, so bedeutend sein, dass in Folge der Vollsaftigkeit Harztropfen ausschwitzen, welche einen starken balsamischen Geruch verbreiten. Das erste und hauptsächlichste bei der Cultur soll nach der Angabe eines Mönchs von Rhodus sein, dass man im Frühjahr der Pflanze alle überflüssigen Blätter und Zweige, die sie nur entkräften und den Harzausfluss verhindern sollen, abpflückt, wodurch die sonst nur $1\frac{1}{2}$ Fuss hohe Pflanze strauchartig werde und sich während der Sommermonate so reich mit Harz bedecke, dass man selbes oft in Form von Tropfen auf den Blüthen und Blättern finde. Nachdem sich die Pflanze nun ganz mit dem klebrigen und wohlriechenden Safte bedeckt hat, werde sie aus der Erde gerissen, zerstampft und mit Terpentin ausgekocht. Durch Durchseihen durch ein aus den biegsamen Zweigen des *Vitex Agnus Castus* geflochtenes Sieb werden die ausgekochten Pflanzentheile gesondert, die Masse hierauf mit etwas Asche und Mastixpulver zusammengeknetet, zu Stücken von verschiedener Grösse geformt, welche nach längerm Liegen an der Luft grösstentheils nach Smyrna zum Verkaufe geschickt werden.

Das auf Rhodus und Lesbos erhaltene Labdanum hat eine hellgraue Farbe und nicht den entferntesten Geruch nach Terpentin; es kommt nie in spiralförmig gewundenen Stücken vor, sondern wird in Massen von 4—12 Unzen verschickt und verbreitet auf glühenden Kohlen einen angenehmen, Storax ähnlichen Geruch. *(B. R. XXI. p.* 240—243.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Anzeige.

In das pharmaceutische Institut zu Jena können auch zu Michaelis d. J. neue Mitglieder eintreten. Der fünfte vollständige Bericht über diese Lehranstalt, an welcher während ihres zwölfjährigen Bestehens über anderthalb hundert Pharmaceuten und praktische Chemiker Theil nahmen, findet sich im Archiv der Pharmacie von R. Brandes und H. Wackenroder, B. XVII. H. 1. Anmeldungen zur Theilnahme an dem Institute sind möglichst frühzeitig an den unterzeichneten Director desselben zu richten.

Jena, im Juli 1840.

Dr. H. Wackenroder,
Hofrath und Professor.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

1. August 1840. № 31.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Verbindung des Schwefelsäurehydrats mit Stickstoffoxyd, v. Rose. — Doppeltchroms. Silberoxyd, von Zeller. — Aechter Meccabalsam, von Landerer. — Gummiharz von *Nerium Oleander*, von Landerer. — Untersuchung der *Cannabis sativa*, von Schlesinger. — Reaction der Eisenoxydsalze auf Morphin, von Fuchs. — Zersetzung der Benzoës. durch Chlor und Brom u. s. w., von Dr. Herzog. — Verhalten der Alkaloide zu Kohlenstickstoffs. nach Kemp. Kl. Mitth. Analyse des Meconiums. — *Oleum Joliffiae americanae* — *Syrupus smilacis asperae.* — *Oxymel Aeruginis.* — Reines Eisenvitriol.

Ueber die Verbindung des Schwefelsäurehydrats mit Stickstoffoxyd, von A. Rose.

Bekanntlich kommt in neuerer Zeit nicht selten eine Schwefelsäure im Handel vor, welche von Eisenvitriol dunkelroth oder braunschwarz gefärbt wird und zu Darstellung der Salzsäure unbrauchbar ist, weil sie ein chlorhaltiges Präparat liefert. Gewöhnlich nimmt man an, sie enthalte Salpeters. Doch hat der Verf. gefunden, dass in der Regel nur das von H. Rose beschriebene schwefels. Stickstoffoxyd darin ist. Schon Barruel u. Wackenroder haben gereigt, dass bei Destillation einer solchen Säure die Stickstoffverbindung fast ganz im Rückstande bleibt. Der Verf. hat auch gefunden, dass selbst bei einem grossen Gehalt an Salpetersäure, besonders aber an schwefels. Stickstoffoxyd, blosse Destillation mit öfter gewechselter Vorlage völlig zur Reinigung hinreicht. Noch besser ist es jedoch, die unreine Säure mit 2 Th. Wasser zu verdünnen und zu erhitzen, bis Schwefelsäuredämpfe übergehen; der Rückstand ist reine Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht. Bei der Destillation selbst hat der Verf., selbst auf freiem Feuer, die vielen gegen das Stossen empfohlenen Vorsichtsregeln nicht so nöthig gefunden. Durchaus nothwendig ist es aber, dass der Hals der Retorte nicht zu lang und so weit als möglich ist, und dass die Vorlage nicht unmittelbar auf dem Retortenhalse liegt, sondern durch einen Platindraht von demselben getrennt ist, und dass man ein gleichförmiges Feuer unterhält, was durch Feuern mit

Kohlen am besten zu erreichen ist. Man füllt die Retorte zu zwei Drittel mit Schwefelsäure, legt sie mit den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln in die Sandkapelle, und feuert zuerst stark, bis von der Säure starke Nebel aufsteigen; dann mildert man das Feuer, wobei die Säure in ein gelindes Kochen kommt, und unterhält nun gleichmässig das Feuer, wobei nur zu beobachten ist, dass die Säure nicht aus dem Kochen kommt. Sollte dies aber geschehen, so braucht man freilich nicht die Destillation zu unterbrechen, muss aber das Feuer sehr vorsichtig verstärken, damit die Säure nicht plötzlich in ein zu stürmisches Kochen geräth.

Die zu Begründung des oben Erwähnten angestellten Versuche sind folgende:

Man versetzte 4 Pfund reine Schwefelsäure mit 4 Unzen Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und unterwarf sie der Destillation, wobei man sehr häufig die Vorlagen wechselte. Die ersten drei Unzen des Destillats waren sehr wässrig, und enthielten viel Salpetersäure und wenig Schwefelsäure, die darauf folgenden zwei und drei Unzen bestanden fast nur aus Schwefelsäure, die wenig Salpetersäure enthielt, die dann übergehenden zwei Unzen enthielten nur noch eine Spur von Salpetersäure, worauf ein Pfund und einige Unzen Schwefelsäure überdestillirte, die vollkommen rein war. Dann ging wieder eine Säure über, die Spuren von einer der Oxydationsstufen des Stickstoffs enthielt, worauf die Destillation unterbrochen wurde. Der Rückstand in der Retorte war gelblich gefärbt, entwickelte, mit Wasser gemischt, Stickstoffoxyd, das sich bei Berührung mit atmosphärischer Luft in salpetrige Säure verwandelte. Er verhielt sich überhaupt gegen Reagentien ganz so wie die Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Stickstoffoxyds von H. Rose in Schwefelsäure.

Um sicher zu sein, dass in dem Rückstand von der Destillation Stickstoffoxyd, und nicht salpetrige Säure und e was Salpetersäure enthalten ist, verdünnte man eine halbe Unze desselben so lange mit Wasser, als noch ein Entweichen von Stickstoffoxyd stattfand, theilte darauf die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, setzte zu der einen Hälfte einen Tropfen Salpetersäure und kochte beide Theile gleich lange, ungefähr einige Augenblicke. Der mit Salpetersäure versetzte Theil, mit Eisenvitriollösung und reiner Schwefelsäure versetzt, zeigte eine sehr starke dunkle Färbung; der andere Theil dagegen, auf dieselbe Weise behandelt, zeigte sie durchaus nicht.

Schwefelsaures Eisenoxydul ist ein ganz vorzügliches Reagens für die geringsten Spuren von Stickstoffoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure, doch ist es durchaus nothwendig, stets eine bedeutende Menge reiner Schwefelsäure hinzuzusetzen, indem sonst leicht kleine Spuren übersehen werden können. Stickstoffoxyd und salpetrige Säure kann man sehr gut in der concentrirten

Schwefelsäure von der Salpetersäure durch Hinzufügung einer verdünnten Auflösung von saurem chromsauren Kali unterscheiden, denn beide reduciren die Chromsäure zu Chromoxyd, während sie selbst sich in Salpetersäure verwandeln. Die Flüssigkeit wird dadurch grün gefärbt, nur ist es nothwendig, die verdünnte Auflösung des sauren chromsauren Kali's tropfenweis hinzuzusetzen, indem sonst die grüne Farbe durch den Ueberschuss des hinzugefügten Reagens verdeckt werden kann. Eine Auflösung von übermangansaurem Kali kann man nicht anwenden, da diese durch starke Säuren verändert wird; ganz vorzüglich ist sie aber als Reagens, wenn man die Schwefelsäure vorher ungefähr mit 6 Theilen Wasser verdünnt hat. Erhitzt man die verdünnte Flüssigkeit nur einen Augenblick, so dass in derselben schwefelsaure Eisenoxydulauflösung mit Schwefelsäure noch Stickstoffoxyd anzeigt, so entfärbt sie auch noch die Auflösung des übermangansauren Kalis. Erhitzt man länger, so giebt schwefelsaure Eisenoxydulauflösung mit Schwefelsäure in ihr keine Färbung mehr, und ein Tropfen einer Auflösung von übermangansaurem Kali wird nicht mehr entfärbt.

Ein Theil des Rückstandes von der Destillation der Schwefelsäure mit Salpetersäure wurde in einer kleinen Retorte über der Spirituslampe destillirt, mit der Vorsicht, dass das übergehende Destillat häufig abgenommen und geprüft wurde. Zuerst destillirte eine Schwefelsäure über, die sehr wenig Stickstoffoxyd enthielt, doch vermehrte sich der Gehalt desselben bei den folgenden Destillaten immer mehr und mehr, und das letzte Destillat war eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Stickstoffoxyd in Schwefelsäure, die sich ganz so gegen Reagentien verhielt, wie die später zu erwähnende Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure. In der Retorte blieb nur eine Spur schwefelsaures Bleioxyd zurück. Das letzte Destillat war weiss, wurde beim Erhitzen gelb und beim Verdünnen mit Wasser grün, blau und endlich farblos unter Entwicklung von vielem Stickstoffoxyd.

Leitete man über Chlorcalcium getrocknetes Stickstoffoxyd in englische destillirte Schwefelsäure, die in ein grosses Gefäss gethan war, aber so, dass der Zutritt der Luft verhindert war, so fand, wenn die Entwicklung nicht zu stürmisch geschah, eine rasche Absorption statt, und es konnte keine entweichende Gasart bemerkt werden; nur wenn die Entwicklung zu stürmisch geschah, entwich Stickstoffoxyd. Es bildete sich gleich an den Wänden des Gefässes ein krystallinischer Anflug, der aber wieder verschwand, wenn das Glas geschüttelt wurde, wobei er von der Säure aufgelöst ward. Beim längeren Hineinleiten wurde die Flüssigkeit lilla, dann schwach blau und zuletzt schön dunkelblau, ohne dass eine Erhöhung der Temperatur bemerkt werden konnte. Die Flüssigkeit wurde immer dicker und floss beim Schütteln des Gefässes wie ein dicker Syrup an den Wänden desselben herunter; beim

Schütteln wurde sie in eine weisse schaumige Masse verwandelt, die aber beim Stehenlassen wieder in den blauen Syrup zerfloss. Durch fortgesetztes Hineinleiten von Stickstoffoxyd wurde sie endlich in eine feste, weisse, krystallinische Masse verwandelt, die bei gelinder Hitze ohne Zersetzung schmolz und beim Erkalten wieder erstarrte.

Wurde diese krystallinische Salzmasse in einem trocknen Glase nach und nach mit Wasser versetzt, so entwickelte sich Stickstoffoxyd, und es bildete sich, je nach der Wassermenge, eine grüne, blaue und endlich farblose Flüssigkeit. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die krystallinische Salzmasse unzersetzt auf, und unterwirft man die Auflösung der Destillation, so geht zuerst die überschüssige Schwefelsäure mit etwas schwefelsaurem Stickstoffoxyd verunreinigt über, und darauf destillirt die concentrirte Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure über, die unzersetzt mehrmals destillirt werden kann. Diese Auflösung sowohl wie die krystallinische Salzmasse wurde auf Salpetersäure und salpetrige Säure auf die vorhin beschriebene Weise untersucht, es konnte aber keine Spur derselben entdeckt werden.

Das schwefelsaure Stickstoffoxyd wird durch Wasser eben so schnell zersetzt wie die Auflösung desselben in Schwefelsäure, doch scheint in der Kälte die Zersetzung nicht vollständig zu geschehen; nimmt man aber viel Wasser zur Verdünnung und kocht länger, so entweicht endlich jede Spur von Stickstoffoxyd.

Die von H. Rose dargestellte Verbindung von Stickstoffoxyd mit wasserfreier Schwefelsäure verhält sich eben so.

Da diese Krystalle sich ganz so verhielten wie die, die bei der Bildung der englischen Schwefelsäure sich erzeugen, so wie die, die durch Hineinleiten von salpetriger Säure in Schwefelsäurehydrat entstehen, und die nach Gaultier de Claubry und Henry aus salpetriger Säure, Schwefelsäure und Wasser bestehen sollen, so stellte man diese dar.

Zu diesem Zwecke leitete man in eine geräumige Flasche, die eine Unze destillirte englische Schwefelsäure enthielt und luftdicht mit einer pneumatischen Wanne verbunden war, salpetrige Säure. Die Luft in der Flasche wurde gleich dunkelroth gefärbt und die fortgehende Gasart aufgefangen, bestand aber grösstentheils aus Kohlensäure. Da die Erwartung, dass sich Sauerstoff entwickeln würde, nicht in Erfüllung ging, so stellte man nach einer halben Stunde das Durchleiten ein. Es hatte sich eine gelblichgrüne Flüssigkeit gebildet. Wurde ein Theil derselben mit vielem Wasser verdünnt, so entwickelte sich viel Stickstoffoxyd; die verdünnte Flüssigkeit, theils mit Schwefelsäure versetzt, theils ohne dieselbe, wurde sehr lange gekocht, wobei das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde, aber dessen unge-

achtet erhielt man stets durch Hinzufügung von reiner Schwefelsäure und Eisenvitriollösung eine starke braune Färbung, während die Auflösung von übermangansaurem Kali durchaus nicht mehr entfärbt wurde.

Die fest verschlossene Flüssigkeit erstarrte nach einigen Stunden beim Schütteln, und schied sich darauf in eine weisse krystallinische Masse und in eine darüberstehende gelbliche Flüssigkeit, die durch einen Glastrichter mit Glasstab von der krystallinischen Masse getrennt wurde; die krystallinische Masse wurde über Schwefelsäure auf einem Thonstein getrocknet. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt viel schwefelsaures Stickstoffoxyd in Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst; wurde sie mit vielem Wasser verdünnt und noch so lange gekocht, das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt, so erhielt man durch Eisenvitriollösung und Schwefelsäure eine starke tiefbraune Färbung, während eine verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali nicht entfärbt wurde. Die krystallinische getrocknete Masse gab beim Verdünnen mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoffoxyd die oft erwähnten Farbenveränderungen, verhielt sich wie das schwefelsaure Stickstoffoxyd, nur wurden in der gekochten verdünnten wässrigen Auflösung stets Spuren von Salpetersäure aufgefunden; doch rührte diese kleine Spur wohl nur von anhängender Mutterlauge her, von der es nicht zu trennen ist. Es scheint die salpetrige Säure beim Durchleiten durch Schwefelsäure in Stickstoffoxyd und Salpetersäure zersetzt worden zu sein, ersteres hat sich mit der Schwefelsäure verbunden, während die gebildete Salpetersäure in grosser Menge in der Mutterlauge vorhanden war.

Man stellte nun noch diese Krystalle dadurch dar, dass man schweflige Säure und Stickstoffoxyd in einen mit atmosphärischer Luft gefüllten grossen Kolben leitete, in den man durch eine Glasröhre etwas Wasser hineinspritzen, auch Luft hineinblasen konnte. Bei Gegenwart von etwas Wasser und einem Ueberschuss von Stickstoffoxyd bildeten sich sogleich die Krystalle, und bedeckten theils die inneren Wände des Kolbens, theils zeigten sie sich in der Mitte desselben in krystallinischen Flittern, ganz dem Schnee ähnlich. Wurden sie mit Wasser zersetzt, so entwickelte sich reichlich Stickstoffoxyd; wurde diese Auflösung aber mit Schwefelsäure und Wasser gekocht, und dann mit Eisenvitriollösung und reiner Schwefelsäure versetzt, so zeigte sich keine Reaction auf Salpetersäure; diese hätte aber nothwendigerweise stattfinden müssen, bestände diese krystallinische Masse aus salpetriger Säure, Schwefelsäure und Wasser.

Bläst man aber, nachdem die Operation beendigt und der Kolben noch mit Stickstoffoxyd erfüllt ist, so lange atmosphärische Luft hinein, bis der Kolben wieder farblos ist, so erhält man freilich in der Auflösung nach dem Kochen eine kleine Reaction auf Salpetersäure, die aber gewiss wohl nur

davon herrührt, dass das im Kolben befindliche Wasser die gebildete salpetrige Säure auflöst.

Diese Krystalle sind es auch, die sich in den Bleikammern bei Bereitung der englischen Schwefelsäure bilden, und sie werden sich immer bilden, wenn ein Ueberschuss von Stickstoffoxyd gegen atmosphärische Luft und schweflige Säure sich in denselben befindet.

Die Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure verhält sich so analog der rothen rauchenden Salpetersäure, dass es wohl nicht unwahrscheinlich ist, dass letztere besser als eine Auflösung von salpetersaurem Stickstoffoxyd in Salpetersäure zu betrachten ist, wofür auch wohl die Thatsache von Gay-Lussac spricht, dass durch Vermischen der rothen rauchenden Salpetersäure mit rauchender Schwefelsäure Krystalle entstehen, die wohl unstreitig schwefelsaures Stickstoffoxyd sind. Destillirt man die Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure, so geht, wie erwähnt, zuerst die überschüssige Schwefelsäure über, und dann diese conc. Auflösung, die ohne Zersetzung mehrmals destillirt werden kann. Erhitzt wird diese conc. Auflösung gelb; wird sie mit Wasser verdünnt, so wird sie unter Entwicklung von Stickstoffoxyd, je nach der Wassermenge, wie die rauchende Salpetersäure, in eine grüne, blaue und farblose Flüssigkeit verändert. Sie, so wie die rothe rauchende Salpetersäure, können durch blosse Verdünnung mit Wasser nicht vollständig zerlegt werden; denn die verdünnten Auflösungen beider, noch so lange aufbewahrt, entfärben die Auflösung des übermangansauren Kalis. Durchs Erhitzen wird aber aus beiden Verdünnungen das Stickstoffoxyd ausgetrieben, nur bei der der rauchenden Salpetersäure schneller. Sie, so wie die rothe rauchende Salpetersäure können durch blosses Hineinleiten von Stickstoffoxyd in Schwefelsäure oder Salpetersäure dargestellt werden.

Man verdünnte reine englische Schwefelsäure so lange mit Wasser, bis sie ein spec. Gew. von 1,2 hatte (von welcher Concentration sie gewöhnlich aus den Bleikammern abgelassen wird), und versetzte einen Theil derselben mit schwefelsaurem Stickstoffoxyd, einen Theil mit einer Auflösung desselben in Schwefelsäure, einen Theil mit reiner Salpetersäure und einen Theil mit rauchender Salpetersäure. Darauf erhitzte man jeden Theil besonders in einer Retorte so lange, bis Schwefelsäure überdestillirte, wobei man immer im Rückstand reine Schwefelsäure behielt, jedoch musste man, namentlich beim Zusatz von Salpetersäure, so lange erhitzen, dass die zurückbleibende Schwefelsäure ein spec. Gew. von 1,84 hatte. Selbst wenn man concentrirte Schwefelsäure mit Salpetersäure mengt und das Gemisch bei sehr gelinder Hitze erhitzt, erhält man im Rückstand fast reine Schwefelsäure. Mengt man die concentrirten reinen Säuren mit einander, so dass keine Erwärmung

stattfindet, und lässt das Gemenge mehrere Wochen stehen, so scheint auch keine Zersetzung stattzufinden; mengt man grössere Quantitäten schnell, so bildet sich eine Spur schwefelsaures Stickstoffoxyd, was wohl von der Erwärmung herrührt. Erhitzt man das Gemenge aber schnell in einer Retorte, so erfolgt eine Zersetzung, der Hals der Retorte füllt sich mit rothen Dämpfen, und es destillirt zuerst eine salpetersäurehaltige, dann eine reine Schwefelsäure über, und im Rückstand bleibt Schwefelsäure, die schwefelsaures Stickstoffoxyd aufgelöst enthält. Ist die Schwefelsäure durch organische Substanzen gefärbt, und entfärbt man sie so, dass man sie erhitzt und tropfenweise Salpetersäure hinzufügt, so wird sie durch schwefelsaures Stickstoffoxyd verunreinigt.

Hiernach müsste die Schwefelsäure frei von jeder Oxydationsstufe des Stickstoffs im Handel vorkommen, wenn sie ein spec. Gewicht von 1,84 hat, von welcher Stärke sie jedoch selten vorkommt und nur mit schwefelsaurem Stickstoffoxyd verunreinigt sein, wenn sie durch Salpetersäure entfärbt ist. In neueren Zeiten wird die Schwefelsäure in Blasen aus Platin concentrirt, die so eingerichtet sind, dass fortwährend verdünnte Schwefelsäure zu der concentrirteren fliesst, und dies ist vielleicht Ursache, dass sich dann schwefelsaures Stickstoffoxyd bildet, das dann nicht mehr abdestillirt. (*Pogg. Ann. L. p.* 161—174.)

Beobachtung bei Darstellung des doppelt-chromsauren Silberoxyds, von Zeller.

Bei Wiederholung des im Centralbl. 1838 S. 40 beschriebenen Versuches von Warrington beobachtete der Verf. Folgendes:

Eine Lösung von 5 Drachmen doppelt-chromsaurem Kali in $7\frac{1}{2}$ Unzen Wasser, mit 5 Drachmen engl. Schwefels. vermischt und mit einem $6\frac{1}{2}$ Dr. wiegenden Silberblech in Berührung gebracht, schied zwar sogleich ein dunkelscharlachrothes, pulveriges Salz aus, das nach einiger Zeit eine krystallinische Form annahm, allein es haftete so fest auf dem Metall, dass es nur durch Abkratzen entfernt werden konnte, dadurch nur als ein unansehnlicher, zusammenhängender Niederschlag erschien und auch nach 2—3 Wochen nicht mehr als 5 Scrupel betrug. Diese langsame Zersetzung lag wohl zum Theil auch darin, dass der pulverige Niederschlag das Metall so dicht belegte, dass die fernere Aufeinanderwirkung gehindert wurde, wenn nicht fortwährend der Niederschlag wieder entfernt wurde. Auch die Farbenwandlung der Flüssigkeit ging in gleichem Verhältniss langsam und erschien nach 14 Tagen immer noch gelbbraun. Nachdem man aber der Mischung noch

4 Unzen Wasser zugesetzt und sie in die Sonne gestellt hatte (im Monat Junius bei + 22° R. im Schatten), so schied sich in eben so viel Stunden, als vorher Wochen, die doppelte Menge an Silbersalz aus, in schönen dunkelcarmoisinrothen, glimmerartig glänzenden Blättchen, welche dem Silber nur locker anhingen und daher leicht und unbeschadet ihrer Form abgestreift werden konnten. Sie erneuerten sich so lange, bis die Flüssigkeit nach 2—3 Stunden dunkelgrasgrün geworden. Aus ihr setzte sich noch beim Verdampfen ein braungelbes Pulver ab, ehe der Chromalaun in seinen schönen, dunkelamethystrothen Octaëdern anschoss.

Eine gleiche Mischung wie die obige, nur mit der doppelten Menge Wasser, sogleich der Sonne ausgesetzt, zeigte den gleichen raschen und günstigen Erfolg. *(B. R. XXI. p.* 250—252.)

Ueber ächten Meccabalsam, von Landerer.

Ein Araber erzählte dem Verf. hierüber Folgendes: Theils in der Umgegend von Jerusalem, Bethlehem, als auch in Jericho und am todten Meere werde diese Balsampflanze, Balscham genannt, von den Sarazenen und ganz besonders von den Klostergeistlichen mit besonderer Umsicht gepflanzt und gepflegt. Diese niedliche Pflanze soll eine Höhe von circa 2 Fuss erreichen und die Luft mit den köstlichsten Balsamdüften füllen. Je kleiner und zarter die Pflanze, desto auserlesener und wirksamer soll der daraus erhaltene Balsam sein. Alle Theile der Pflanze schwitzen einen wohlriechenden, klebrigen Saft aus, dessen Menge durch Anritzen derselben mittels ganz kleiner eiserner Instrumente oder auch durch Fischgräten ungemein vermehrt werde, jedoch unterscheide sich der durch künstliche Hülfe hervorquellende von dem in Folge natürlicher Fülle der Pflanzen ausschwitzenden Safte durch schwerere Schmelzbarkeit, durch einen bittern und brennenden Geschmack, so wie durch seine dunklere Farbe. Der ächte Balsam finde sich nur in kleinen, vollkommen klaren, durchsichtigen, glasglänzenden Tropfen im Innern der Blüthen. Dieser Schweiss der himmlischen Pflanze werde mittels spitzer Instrumente aus der noch nicht völlig geöffneten Blume vor Sonnenaufgang gezogen und einige Zeit in den Schatten gestellt, wodurch er eine ganz blassgelbe Farbe erhalte, jedoch seinen ausgezeichneten Geruch beibehalte.

Dieser ächte Balsam werde nur selten zum Kauf ausgeboten und sei theils für den Pascha als ganz besonders als Opfergeschenk, um auf Mahomeds Altären verbrannt zu werden, bestimmt und werde in Jerusalem, wohin man selben in den Osterfeiertagen bringe, von den Chatzis (d. i. Wallfahrern) mit 80—100 Piaster per Drachme bezahlt.

Um Vieles geringer an Geruch und Heilkräften sei der Balsam, welchen man aus den schon geöffneten Blüthen, als auch aus der Frucht und Rinde erhalte. Nach dem Abfallen der Blüthe bilde sich eine kleine Frucht von der Grösse einer Erbse, die in ihrem Innern ein Mark enthalte, welches, im Falle es zeitig genug geöffnet werde, Balsam ausfliessen lasse; versäume man aber diese Zeit, so bilde sich aus dem Balsam ein Harz, das ebenfalls zur Bereitung einer geringern Sorte Balsams verwendet werde, indem man es mit dem Oele der Jerichorose destillire, worunter wahrscheinlich eine Digestion zu verstehen sein dürfte. Ausserdem benutze man noch mehrere andere Oele und Harze, so wie auch Terpentin aus Chios, um durch Zusammenschmelzen, theils mit den Balsamfrüchten, theils mit der Rinde eine andere Sorte Meccabalsam zu produciren, und diese letztere Sorte werde auf den Bazaren in Kairo und Jerusalem getroffen und für 8—10 Piaster die Drachme verkauft. *(B. R. XXI. p.* 243—246.)

Ueber ein Gummiharz von *Nerium Oleander*, von Landerer.

Diese, höchst wahrscheinlich als krankhaftes Secret, aber nicht sehr selten auf Blättern und Früchten des Oleanders vorkommende Substanz hat die Consistenz eines dicken Terpentins, ist durchscheinend, sehr klebrig; beim Kauen löst sie sich zum grössten Theil auf und verursacht ein äusserst heftiges Brennen im Munde. In Weingeist war sie nur zum Theil löslich, völlig unlöslich in Aether. Die weingeistige Lösung zeigte einen ausserordentlich bittern und zugleich scharfen Geschmack, der bei Zusatz von Wasser noch mehr hervortrat, wodurch ein Theil des Harzes als Klümpchen, die sich an den Wandungen des Glases fortsetzten, gefällt wurde. Beim Verdampfen der weingeisthaltigen Flüssigkeit entwickelten sich unter storaxähnlichem Geruche auf die Augen schmerzhaft wirkende und starke Thränenabsonderung erzeugende Dämpfe. Der erhaltene Rückstand hatte eine bräunliche Farbe und besass den bitterscharfen Geschmack im hohen Grade. Beim Behandeln mit Wasser trennte sich das Secret in einen darin löslichen, auf Lackmus sauer reagirenden Theil und in zurückbleibendes Harz. Drei Gran dieses Harzes mit etwas Mucilago vereint schüttete man einem kleinen, dreimonatlichen Hunde ein und nach Verlauf von einigen Minuten begann der Hund sich zu brechen, taumelte hin und her, stürzte später zusammen und erholte sich erst wieder nach mehreren Tagen. *(B. R. XXI. p.* 247 — 249.)

Untersuchung mehrerer Theile der *Cannabis sativa*, von S. Schlesinger.

Als Hauptresultate dieser nach der gewöhnlichen Methode geführten Analysen ergeben sich folgende:

Ausbeute an Extracten.

	Pollen.	Flores.	Folia (trocken).
Aetherisches Extract	7,5	20,0	30,0
Alkoholisches —	15,5	15,0	28,75
Wässriges —	18,0	35,0	68,50
Mit Lauge . . .	4,5	13,0	16,0
Mit Säure . . .	1,5	8,0	19,0
Pflanzenrückstand .	12,0	22,0	24,0
Verlust	1,0	7,0	13,75
	60,0	120,0	200,00

Bestandtheile des Pollens.

Harz in Aether und Weingeist löslich . .	5,0
Wachs	2,5
Schleimzucker	14,0
Harz in Weingeist löslich	1,5
Gummi mit basisch phosphorsaurem Natron .	15,5
Bassorin , ...	2,5
Pollenin in Aetznatronlauge löslich	4,5
Kalk, Magnesia, Eisen	1,5
Rückstand, in Aetznatron unlösliches Pollenin	12,0
Verlust	1,0
	60,0

Flores.

Chlorophyll in Aether löslich	20,0
Chlorophyll in Alkohol löslich	7,5
Farbestoff	7,5
Extractivstoff mit basisch phosphors. Natron und salzs. Kalke	26,0
Bassorin	9,0
Pflanzeneiweiss	13,0
Phosphorsaurer Talk, Kalk und Eisen	8,0
Faser	22,0
Verlust	7,0
	120,0

Folia, bei + 75 R. getrocknet.

Farbiger Bitterstoff mit Spuren von salzsaurem Kalk	2,5
Chlorophyll in Aether löslich	9,5
Chlorophyll in Alkohol löslich	18,75
Grüner harziger Extractivstoff	10,0
Farbestoff mit Kalksalz	20,3
Gummiges Extract mit salzsaurem Kalk	38,9
Kalkmalat mit Extractivstoff	13,55
Extractivstoff	13,75
Pflanzeneiweiss	16,0
Kalk, Magnesia und Eisen	19,0
Pflanzenfaser	24,0
Verlust	13,75
	200,00

(B. R. XXI. p. 190—208.)

Ueber die Reaction der Eisenoxydsalze auf Morphin, von J. Fuchs.

Nicht alle Eisenoxydsalze geben nach des Verf. Versuchen die bekannte blaue Färbung mit Morphin, wie sich aus Folgendem ergiebt:

Das essigsaure, salzsaure und salpetersaure, so wie auch das reine Morphin mit Eisenchlorid-, so wie auch mit salpeters. Eisenoxyd-Auflösung zusammengerieben, wurden sogleich schön blau gefärbt, die Farbe verschwand aber bald wieder, indessen auf Zusatz einer neuen Menge des Eisensalzes kam sie wieder bleibend zum Vorschein. Die blaue Farbe, welche das salzsaure Morphin mit Eisenchlorid erzeugte, ging später ins Grüne über.

Mit schwefelsaurem Eisenoxyd gab das salzsaure, das salpetersaure, so wie das reine Morphin gleichfalls eine schöne dunkelblaue Farbe, die aber auch eine Neigung hatte ins Grüne überzugehen, was vorzüglich beim salpetersauren Eisenoxyd beobachtet wurde.

Das essigsaure Morphin hingegen färbte sich mit schwefelsaurem Eisenoxyd licht gelbgrün, und bei Vermehrung des Reagens schmutzig dunkelgelbgrün.

Mit Eisenjodid zusammengerieben erlitten die genannten Morphinsalze anfangs keine bedeutende Veränderung, nach mehrstündigem Stehen bildeten sich schöne Krystalle von jodwasserstoffsaurem Eisenoxyd,

Mit essigsaurem Eisenoxyd gaben die Morphinsalze keine andere Farbe

als die rothe, welche das Reagens schon an sich hatte. Ebenso mit citronensaurem Eisenoxyd.

Mit weinsaurem Eisenoxyd bildeten die Morphinsalze sogleich einen weissen Niederschlag, und die überstehende Flüssigkeit war gelb gefärbt.

Mit oxalsaurem Eisenoxyd gab das essigsaure Morphin sogleich eine schöne violette Färbung, die nach Zusatz einer neuen Menge des Reagens intensiver wurde. Das salzsaure Morphin zeigte mit demselben Reagens nur eine gelbgrüne Färbung; ebenso das salpetersaure Morphin. *(B. R. XXI, p. 265 — 268)*

Ueber Zersetzung der Benzoësäure durch Chlor und Brom und ein Nebenprodukt bei Bereitung der Chlorzimmtsäure, von Dr. C. Herzog.

Leitet man trocknes Chlorgas in trockne Benzoësäure, so findet eine Einwirkung im Schatten nur sehr langsam statt; dem Einflusse des Sonnenlichtes aber ausgesetzt, verändert sich dieselbe je nach der angewandten Menge in kürzerer oder längerer Zeit (12 — 48 Stunden) in eine feuchte, zähe, klebrige, etwas röthliche Masse. Behandelt man diese mit einer Lösung von kohlensaurem Kali in der Kälte, so löst sich dieselbe unter starkem Aufbrausen zu einer braunrothen Flüssigkeit, indem sich ein Theil der braunrothen Substanz absetzt, welche an der Luft harzig wird und einen ganz eigenthümlichen, der Benzoë entfernt ähnlichen Geruch besitzt. Man entfärbte die Flüss. durch Thierkohle, worauf, nachdem verdünnte Salpetersäure zugesetzt war, ein völlig weisser krystallinischer Niederschlag entstand. Auf einem Filtrum gesammelt, wurde derselbe sorgfältig mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis durch Silberlösung nicht die leiseste Opalisirung mehr zu erkennen war.

Die auf diese Weise erhaltene Säure ist farb- und geruchlos, von etwas brennendem Geschmack, schmilzt bei 98° C., ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirt dieselbe wie Benzoësäure; die alkoholische Flüssigkeit effloreseirt leicht blumenkohlähnlich über die Ränder der Gefässe hinaus. Sie enthält Chlor so innig in ihrer Zusammensetzung, dass man dasselbe erst nach dem Schmelzen mit Kali durch Silbersolution nachweisen kann. Der braunrothe Körper enthält ebenfalls Chlor, jedoch ist dieses auch erst nach einer gleichen Behandlung mit Kali zu entdecken.

Brom, welches man in verdichtetem Zustande auf Benzoësäure in einem

mit Glasstöpsel versehenen starken Gefässe einwirken lassen kann, indem man es den Sonnenstrahlen aussetzt, wirkt rascher als das gasförmige Chlor bei gewöhnlichem Luftdrucke, und die dabei statt findenden Erscheinungen sind etwas verschieden. Die Masse ist, nachdem man das überschüssige Brom an der Luft verdunsten lässt, härter, bröcklich und gelb. Beim Uebergiessen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali löst sie sich ebenfalls unter starkem Aufbrausen, jedoch unter Abscheidung eines grünlichen öligen Körpers, der an der Luft fest und harzig wird, einen ähnlichen Geruch wie der obige besitzt und Brom innig gebunden enthält. Die Säure, welche sich aus der mit Thierkohle behandelten Flüssigkeit durch Salpetersäure abscheidet, ist in ihren äusseren und chemischen Eigenschaften der Chlorverbindung analog.

Bei Darstellung der Chlorzimmtsäure in grösserer Quantität wurde gefunden, dass sich auch hierbei neben dieser noch eine andere Substanz bildet, welche einen eigenthümlichen kampherartigen Geruch besitzt und sich bei Behandlung der Säure mit kohlensaurem Kali als ein weisser öliger Körper abscheidet. Digerirt man die Flüssigkeit mit Thierkohle, so nimmt diese denselben auf und man kann ihn dann aus der Kohle mittels Alkohol wieder trennen.

Er ist im Wasser sehr schwer-, leicht aber in Alkohol löslich; aus letzterem wird er durch Wasser gefällt. Gegen Lackmuspapier verhält er sich indifferent. Durch Silbersolution wird nur nach vorheriger Behandlung mit Aetzalkalien und Glühen Chlor angezeigt.

Die reine Chlorzimmtsäure ist geruchlos. *(Arch. der Pharm. XXII. S.* 15 — 18.)

Verhalten der Alkaloide zu Kohlenstickstoffsäure (Pikrinsalpeters.) nach G. Kemp.

Die Auflösungen der Alkaloide in Alkohol von 0,80 sp. Gew. (Narkotin in Aether) verhalten sich zu Pikrinsalpeters. folgendergestalt:

Name des Alkaloids.	Verhalten zur Kohlenstickstoffsäure.	Der Niederschlag ist auflöslich in	Der Niederschlag unauflöslich in	Bemerkungen.
Chinin	reichlicher Niederschlag gelb	Salzsäure	Salpetersäure Schwefelsäure Essigsäure	Die Verbindung ist pulverig höchst schwer krystallisirbar; durch Salpeters. wird die Farbe des Niederschlags nicht verändert; durch Ammoniak und Kali wird sie gelbbraun.
Cinchonin	reichlicher Niederschlag gelb		Salpetersäure Schwefelsäure Salzsäure Essigsäure	Die gelbe Farbe des Niederschlags wird durch Salpeters., Schwefels. und Salzs. weiss. Aus einer Auflösung des Cinchonins in heissem Alkohol erzeugt die S. einen kryst. N.
Brucin	reichlicher N. von bedeutend dunklerer Farbe	Salpeters., Salzs., Essigs. mittelmässig auflöslich		Der Niederschlag nimmt mit Salpetersäure zugleich eine blutrothe Farbe an.
Strychnin	der Niederschlag weniger reichlich und heller als beim Brucin	Salpetersäure Salzsäure	Schwefelsäure Essigsäure	Der aus der alkoholischen Solution erzeugte N. ist in Essigsäure sehr unauflöslich. Aus einer Auflösg. des Strychnins in heissem Alkohol bildet die Säure erst beim Abkühlen schöne gelbe Krystalle.
Morphin	keine Trübung			
Narkotin	keine Trübung			
Codein	unbedeutender gelber N.			
Veratrin Solanin Coniin Emetin	keine Trübung			
Oxyacanthin	reichlicher gelber Niederschlag	Salpetersäure	Schwefelsäure, Salzs., Essigs.	Die gelbe Farbe wird durch Salpeters. ins Braune umgeändert. *(B. R. XXI. p.* 164—169.)

Kleinere Mittheilungen.

Analyse des Meconiums, von J. F. Simon. Das Meconium ist grün, zähe und klebrig; es quillt in Wasser zu einer voluminösen Masse auf, in welcher unter dem Mikroskop sich eine grosse Menge Epitheliumzellen und runde Körperchen, von denen einige an ihrer platten Form für entfärbte Blutkörperchen zu halten waren, zeigen. Ausserdem erkennt man viele kleine mikroskopische Krystalle (rhombische Tafeln), welche Cholesterin sind. Der Geruch des Meconiums ist unbedeutend, nicht unangenehm, der Geschmack fade, ganz schwach süsslich. Aether zieht aus dem Meconium ein festes weisses Fett, wahrscheinlich reines Cholesterin. Alkohol eine kleine Menge extractiver Materie und an dem Geschmack zu erkennenden Gallenharzes; wässriger Alkohol Käsestoff, dem Picromel beigemengt ist. Aus dem Rückstande zieht durch Schwefelsäure angesäuerter Alkohol noch grünen Gallenfarbstoff. 100 Theile trocknes Meconium bestehen aus: Cholesterin 16,00, extractive Materie und Gallenharz 10,400, Käsestoff 34,00, Picromel 6,00, Gallengrün 4,00, Zellen, Schleim, vielleicht auch Eiweiss 26,00. *(Arch. der Pharm. XXII. S.* 39.)

Oleum Joliffiae americanae, durch Batlay aus Madagascar mitgebracht, das ausgepresste Oel der Fruchtschale (nicht der Körner) einer Cucurbitacee, ist sehr scharf und ein heftiges Hautreinigungsmittel. *(Fror. n. Notiz. No.* 291.)

Einen *Syrupus smilacis asperae* bereitet Donovan auf folgende Weise: 6 Pfd. der Wurzel werden durch Stossen im Mörser von der Rinde befreit und diese zugleich gepulvert. Dies setzt man fort, bis durch Sieben 3 Unzen feines Wurzelrindenpulver abgesondert sind. Dieses Pulver wird 48 St. lang mit 6 Unzen *spir. vini rectif.* digerirt und die Tinctur durchgeseiht. Der holzige Wurzeltheil wird gröblich zerkleinert und mit einem Quart Wasser bis zur Hälfte eingekocht, das Decoct noch kochend auf die Rückstände früherer Operationen gegossen, 4 St. in Digestion gestellt, abgepresst und durchgeseiht. Decoct und Tinctur werden nun vereinigt und per Pinte Flüss. mit 29 Unzen Zucker versetzt. Durch Erwärmung wird die Auflösg. des Zuckers unterstützt und zugleich ein Theil des Weingeistes ohne Abscheidung von Harz verjagt. Man dampft auf 3 Unzen ein, filtrirt und setzt wieder 3 Unzen Wasser zu. 1 Unze dieses braunen, angenehm riechenden und schmeckenden Syrups entspricht also 1 Pfund der Wurzel. *(Dubl. medic. press. No. LXIV.)*

Oxymel Aeruginis. Dass Kupferoxydsalze beim Erhitzen mit Honig reducirt werden und einen kupferoxydulreichen Niederschlag (nach Donovan metall. Kupfer?) absetzen, daher denn auch das mit Anwendung von Wärme bereitete *Oxym. aerug.* braun statt grün aussieht, ist bekannt. Donovan fand, dass so dargestelltes *Oxym. aerug.* nur frisch Kupfer (Kupferoxydul) suspendirt halte, in der Ruhe dies aber auch vollständig fallen lasse, ein altes *Oxym. aeruginis* fand er vollkommen kupferfrei. — Dem lässt sich vorbeugen, wenn man in der essigsauren Lösung des Grünspans ohne alle Erwärmung deren doppeltes Gewicht alten festen Honig auflöst. Man erhält dann ein schön grünes, grün bleibendes und alle Wirkungen des Grünspans zeigendes Mittel. *(Dubl. medic. press. No. LXII.)*

Darstellung reinen Eisenvitriols. F. Boudet empfiehlt Folgendes aus den Methoden des neuen Code, v. Bonsdorffs und Berthemots gewissermassen combinirtes Verfahren: Man bringe 330 Grm. Schwefelsäurehydrat in eine steinerne Schüssel, verdünne sie mit 1000 Grm. Wasser und füge nach und nach unter Umrühren 200 Grm. reine Eisenfeile hinzu. Ist alles Aufbrausen vorbei, so giesst man Alles in einen eisernen Kessel und kocht schnell bis 35° B. ein, giesst dann auf Filter, welche mit verdünnter Schwefels. befeuchtet sind, sammelt die Flüss. in einer steinernen Schüssel, welche vorher mit 12 Grm. Schwefelsäurehydrat und eben so viel Wasser benetzt worden ist, rührt um und lässt krystallisiren. Die Krystalle lässt man auf Glastrichtern abtropfen, trocknet sie schnell und hebt sie in ganz trocknen Gläsern auf, wo sie ihre schöne, ganz hellblaue (fast weisse) Farbe lange behalten. (*J. de Pharm.* 1840. *Févr. p.* 110—112.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Für Pharmaceuten.

Wenn das pharmaceutische Institut zu Berlin in wissenschaftlicher Beziehung noch immer allen billigen Anforderungen entsprach — die Zahl der Mitglieder betrug im vergangenen Jahre neun und zwanzig — so blieb doch in anderer Hinsicht noch Manches zu vervollkommnen. Nachdem ich mein Augenmerk auch hierauf gerichtet, es namentlich dahin gebracht habe, dass von jetzt an Jeder ein Zimmer allein bewohnt, wird es in Zukunft auch Jedem anheim gestellt sein, ob er für seine Beköstigung selbst sorgen, oder, wie es bisher ausschliesslich der Fall gewesen, mir diese mit überlassen will. Indem ich mir schmeichle, dass die Anstalt durch diese Einrichtungen sich noch mehr empfehlen werde, mache ich Pharmaceuten, die sich ihrer Studien und event. Prüfungen wegen nach Berlin begeben wollen, von Neuem auf das pharmaceutische Institut mit dem Bemerken aufmerksam, dass ich gern bereit bin, die nach den erwähnten Verhältnissen modificirten, überaus billigen Bedingungen auf portofreie Briefe mitzutheilen.

Professor Dr. Lindes.

Das pharmaceutische Institut in Bonn

empfiehlt der Unterzeichnete der fortwährenden regen Theilnahme beim Beginne eines neuen Wintersemesters.

Dr. Clamor Marquart.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

8. August 1840. № 32.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Versuche über Kermes und Goldschwefel, von F. Jahn. — Flusssaurer Aether (Fluoräthyl) und flusssaures Terpentinöl, von H. Reinsch. — Ueber Löslichkeit der Salze in Wasser, von H. Kopp.

Versuche über Kermes und Goldschwefel, von F. Jahn.

1. Der Verf. hat sich überzeugt, dass die sehr geringe Ausbeute an Kermes, welche Manche nach dem Verfahren der *Pharm. bor.* erhielten, nur dem wechselnden Trockenheitsverhältniss des zur Mischung zu verwendenden kohlensauren Natrons zuzuschreiben ist.

Das gewöhnliche verwitterte kohlensaure Natron ist noch nicht gehörig ausgetrocknet, sondern es verliert noch beim Erhitzen, indem es schon in gelinder Wärme noch in seinem Krystallwasser zu unvollkommner Schmelzung kommt, eine beträchtliche Menge von Wasser. 7 Unzen in solcher Weise anscheinend gehörig getrocknetes kohlensaures Natron verloren aber beim ferneren Austrocknen in einem eisernen Tiegel, wobei fast bis zum Glühen erhitzt wurde, noch 3 Unzen an Gewicht.

Während man nun in zwei Arbeiten aus einer in dem Verhältniss, wie es die Pharmacopöe vorschreibt, und in derselben Quantität zusammengesetzten Mischung mit dem erwähnten für trocken gehaltenen kohlens. Natron jedesmal nur etwas mehr als 3 Drachmen Kermes (also aus 8 Unzen metallischen Spiessglanzes) erhalten hatte, lieferte eine mit in der angegebenen Weise völlig entwässertem Natron bereitete Hepar sogleich beim ersten Auskochen schon eine Quantität von 10 Drachmen sehr schön braunroth gefärbten Kermes, so dass in drei Mal wiederholten Auskochungen mit ersterem zusammen 23 Drachmen erhalten wurden. Es hätte aus dieser Hepar indessen immer noch mehr Kermes erhalten werden können, wenn das Auskochen noch ferner fortgesetzt worden wäre, allein man zweifelte, weil nämlich der

in letzten Abkochungen erhaltene Kermes ein ziemlich aufgequollenes Ansehen und eine mehr gelbbraune Farbe besass, so dass er auch ungleich schwieriger als der erste ausgewaschen werden konnte, ob dieser zuletzt erhaltene wirklich oxydhaltiger Kermes sei. Als aber derselbe, nachdem er etwas abgetrocknet war (welches allerdings auch längere Zeit als bei dem zuerst erhaltenen erforderte), noch halbfeucht mit heissem Wasser wieder angerührt und nun, aufs Filter gebracht, wiederholt mit Wasser ausgesüsst worden war, bot er nicht mehr das aufgequollene Ansehen dar, und es entwickelte sich daraus nicht Schwefelwasserstoffgeruch beim Uebergiessen mit wässriger Weinsteinsäure, sondern er erwies sich im Gegentheil durch die starke gelbrothe Fällung, welche das damit gekochte und wieder abfiltrirte weinsaure Wasser durch Schwefelwasserstoffwasser erlitt, als eben so stark oxydhaltig, als der bei erster Abkochung erhaltene.

2. In einigen pharmaceutischen Zeitschriften ist die Rede davon gewesen, dass man aus Schlippe'schem Salz mitunter sehr feurig roth, mitunter aber auch fast braun wie Kermes gefärbten Goldschwefel erhalte.

Veranlasst durch die später als ungegründet erwiesene Vermuthung, als ob durch längeres oder kürzeres Schmelzen des vorgeschriebenen Gemenges von kohlensaurem Natron, Schwefel, Schwefelspiessglanz und Kohle verschiedener Einfluss auf die zu erlangenden Krystalle des Schlippe'schen Salzes und den daraus zu fällenden Goldschwefel sich geltend mache, wurden solche Mischungen in verschiedener Weise in Flnss gebracht und darin erhalten.

Wenn man nun auch fand, dass hierdurch, das Schmelzen mag längere oder kürzere Zeit hindurch betrieben werden, jederzeit Schlippe'sches Salz gewonnen wird, so fällt doch die ganze Quantität desselben, je nach den verschiedenen Hitzgraden, wegen der nebenbei entstehenden Produkte, ganz verschieden aus, ja in einigen näher zu beschreibenden Fällen erhält man neben Schlippe'schem Salze ganz andere Krystalle. Bei gehöriger Vorsicht kann man aber aus jeder Hepar einen gänzlich von Einfach-Schwefelantimon (welches die Ursache der braunen Farbe des Goldschwefels ist) freien Goldschwefel erhalten. Der Oxydgehalt des Goldschwefels ist ebenfalls nur Folge von unachtsamer Behandlung, wie sich aus Folgendem ergeben wird.

Nach der *Pharm. Boruss.* soll die vorgeschriebene Mischung bei mässigem Feuer in Fluss gebracht werden, und man erhält, wenn man den Zeitpunkt richtig einhält, in welchem die Masse ruhig zu fliessen anfängt und nicht bedeutend mehr aufwallt, aus einer solchen Hepar, in welcher die letzten Antheile von Kohle noch nicht völlig verbrannt sind, die grösste Menge von Schlippe'schem Salze. Treibt man aber die Erhitzung bis dahin, wo dieses Aufwallen ganz nachlässt und keine brennbaren Dämpfe von Koh-

lenoxydgas mehr entweichen, so erhält man schon eine verhältnissmässig geringere Menge von Schlippe'schem Salze, und es erscheint beim Erkalten der Lauge aus einer solchen Hepar eine ziemlich beträchtliche Menge von Einfach-Schwefelantimon als braunrother Absatz in der Flüssigkeit. Wird die Erhitzung und Schmelzung der Hepar noch weiter getrieben, so sprühen jetzt weissleuchtende Funken von verbrennendem Antimonmetall hervor. Dieses Funkensprühen hat die Bildung von Antimonoxyd zur Folge, welches sich als weisser Rauch am oberen Theile des Tiegels und der Bedeckung anlegt. Nebenbei entwickeln sich Dämpfe von schwefliger Säure — eine Ausscheidung von Antimonmetallkörnern ist aber weder in einer solchen, noch in einer kürzern Zeit erhitzten oder in Fluss erhaltenen Hepar bemerkt worden. Aus einer in letzter Weise behandelten Hepar erhält man beim Auskochen eine Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten fast gallertartig erstarrt, und man muss sie noch mit vielem Wasser verdünnen, um sie vom ausgeschiedenen Einfach-Schwefelantimon abfiltriren und zum Krystallisirpunkt, bei welchem sich wiederholt eine grosse Menge von solchem Kermes absetzt, verdampfen zu können. Die Menge der somit erhaltenen Krystalle ist aber noch unbedeutender, als in der letztbeschriebenen Schmelzung, unter ihnen wurden einige Glaubersalzkrystalle, welche sich als solche schon durch ihr leichtes Verwittern zu erkennen geben, bemerkt.

Wenn sich nun hieraus ergiebt, dass die Menge des Schlippe'schen Salzes durch zu weit getriebenes Schmelzen der Hepar abnimmt und sich eine immer beträchtlichere Menge von Einfach-Schwefelantimon bildet, so muss dies Folge davon sein, dass sich, worauf schon Duflos aufmerksam gemacht und eine grössere Menge von Schwefel zu nehmen oder die Lauge später zuzusetzen vorgeschlagen hat, ein Theil des in die Mischung gehörigen Schwefels verflüchtigt; aber wie aus der Bildung der nicht unbeträchtlichen Menge von Antimonoxyd, wenn man die Hepar sehr lange in Fluss erhält, hervorgeht (von welchem man zwar keine Spur in den beim Erkalten der Lauge entstehenden Absätzen antrifft, wenn es vielleicht auch zum Theil in anderer Verbindung in dem in Wasser unlöslichen Theil der Hepar zurückbleibt); dieses Antimonoxyd wird, wenn Wasser hinzukommt, nicht wohl ohne Einwirkung auf das in der Mischung befindliche Schwefelnatrium bleiben, sondern es wird sich daraus jedenfalls Einfach-Schwefelantimon und Natron in grössern oder kleinern Mengen bilden.

Andere Krystalle neben Schlippe'schem Salze erhält man ferner noch, wenn man die Mischung, wie sie die Preuss. Pharmacopöe vorschreibt, nur unvollkommen erhitzt und nicht ordentlich zum Fluss kommen lässt, und zwar so, dass die Masse nur bis zum starken Zusammenbacken gelangt. Man mag sie in einem bedeckten oder unbedeckten Tiegel in der angegebenen

Weise behandeln, so erhält man, wenn diese Hepar aus dem Feuer genommen wird, eine durch die in grosser Menge und unzersetzt noch vorhandene Kohle schwarzgefärbte Masse. Wird dieselbe im feingepülverten Zustande mit Wasser digerirt, oder wird sie damit ausgekocht, so erhält man eine nur wenig gefärbte, durchs Filter laufende Flüssigkeit (welche aber ebenfalls beim Erkalten schon Kermes absetzt); diese Flüssigkeit reagirt alkalisch, mit Schwefelsäure zerlegt entbindet sich aus ihr, wie sich aus dem starken Aufschäumen im Verhältniss zu der geringen Menge des niederfallenden Goldschwefels ergiebt, neben Schwefelwasserstoff eine noch grössere Menge von Kohlensäuregas — es ist also noch kohlensaures Natron vorhanden, aber es hat sich schon Schlippe'sches Salz (die Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelnatrium) gebildet. Verdunstet man nach dem Absetzen des Kermes die Flüssigkeit zum Krystallpunkt, so erhält man, je nach der Dauer des Schmelzens, eine krümlige, undeutlich krystallinische Masse und ein in feinen Nadeln anschiessendes Salz, oder wenn man etwas länger schmilzt, schon mehr deutlich auskrystallisirtes Schlippe'sches Salz und Krystalle von der Form des Glaubersalzes, welche letzteren, so wie die in feinen Nadeln angeschossenen Krystalle, auch dem grössten Theile nach aus schwefelsaurem Natron bestehen, aber Schlippe'sches Salz und unterschwefligsaures Natron beigemengt enthalten.

Es ist nun aber bekanntlich angenommen worden, dass der beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron, Schwefelantimon, Schwefel und Kohle durch Verbindung des Schwefels mit dem Natrium freiwerdende Sauerstoff sofort sich auf die Kohle wirft und als Kohlensäure entweicht, ohne dass sich Antimonoxyd oder eine andere oxydirte Substanz in der Mischung bildet. Das durch den im Ueberschuss anwesenden Schwefel gebildete Dreifach-Schwefelnatrium verbindet sich alsdann, indem es an das vorhandene Einfach-Schwefelantimon seine 2 Atome Schwefel abtritt, mit diesem Dreifach-Schwefelantimon zu den Bestandtheilen des Schlippe'schen Salzes. Diese Theorie genügt völlig zur Erklärung der Entstehung dieses Doppelsalzes, allein gewiss wirft sich, wie sich aus der Bildung von Schwefelsäure und unterschwefligsaurem Salze ergiebt (das zur Arbeit verwendete kohlensaure Natron war ganz frei von Glaubersalz!), der frei werdende Sauerstoff des zu Natrium gewordenen Natrons zu Anfang des Processes auf den vorhandenen Schwefel, ebenso wird aber auch schon hier wohl etwas Antimonoxyd gebildet werden, welches darauf durch die Einwirkung des Schwefelnatriums, wenn Wasser hinzukommt, zu Schwefelantimon verwandelt wird und jedenfalls grösstentheils in der Gestalt von Crocus bei dem in kochendem Wasser unlöslichen Theil der Hepar zurückbleibt. Ein kleinerer Theil mag aber doch als Antimonoxydalkali in Auflösung gehen und dann bei fernerer Be-

rührung mit Schwefelnatrium, beim Verdampfen und Erkalten einer solchen Lauge, gefällt werden, wodurch die Kermesabsätze aus einer solchen Flüss. sich erklären lassen, wenn sie nicht dahin zu deuten sind, dass das in der Flüssigkeit befindliche Schlippe'sche Salz oder das unzersetzt vorhandene kohlens. Natron unzersetztes Einfach-Schwefelantimon beim Kochen auflöst und beim Erkalten wieder fallen lässt.

Die Reduction dieses gebildeten schwefels. und unterschwefligs. Salzes und des gebildeten Antimonoxyds erfolgt erst alsdann, wenn die Masse ruhig im Feuer zu fliessen beginnt, also gerade in dem Augenblicke, in welchem die grösste Menge von Schlippe'schem Salz, wie oben erwähnt wurde, erhalten wird, — man findet dann keine Spur von fremder Krystallisation mehr in dem aus so'cher Hepar gewonnenen Salze, aber wegen des schon eingetretenen Schwefelmangels scheidet sich immer eine beträchtliche Menge von Einfach-Schwefelantimon aus der erkaltenden Flüss. aus.

Alle diese Krystallanschüsse, wie sie in einem oder dem andern der oben beschriebenen Grade der Schmelzung erhalten werden, es mag nun viel oder wenig Einfach-Schwefelantimon (Kermes) sich dabei mit abgeschieden oder darauf abgelagert haben, liefern, wenn sie in kaltem destillirten Wasser gelöst werden, wobei dieser Absatz unlöslich zurückbleibt, mit Säure zerlegt, sehr schön feurigrothen Goldschwefel. Uebergiesst man aber diese Krystalle, ohne sie von dem zugleich mit abgelagerten Kermes zu trennen, mit heissem Wasser, oder macht man die Auflösung derselben heiss, so löst sich in derselben der grösste Theil des noch feuchten Kermes wieder, und wenn nun diese heisse Auflösung mit Säure zerlegt wird, so fällt mit dem daraus zu erhaltenden reinen Goldschwefel zugleich das aufgelöste Einfach-Schwefelantimon nieder, welches dann dem Niederschlag, je nach der Quantität, in welcher es gegenwärtig ist, eine sehr stark dunkelbraune Farbe ertheilen kann.

In keiner Weise ist es jedoch möglich gewesen, oxydhaltigen Goldschwefel oder oxydhaltigen Kermesabsatz aus solchen Flüssigkeiten zu erhalten. Man erinnerte sich nun, dass die Bereitung jenes Goldschwefels mit Oxydgehalt in die Sommerzeit gefallen war, dass man denselben auf dem Boden des Hauses unter dem Dache getrocknet hatte, dass dagegen das Trocknen der spätern Goldschwefelproben auf einem erwärmten Stubenofen vorgenommen worden war, und dass namentlich, weil man in kleinerer Menge gearbeitet hatte, das Trocknen schon wegen des letztern Umstandes in ungleich kürzerer Zeit vorgegangen war. Durch die längere Einwirkung der Feuchtigkeit und der Luft konnte das Präparat oxydhaltig geworden sein. — Es wurde deshalb Goldschwefel und oxydfreier Kermes längere Zeit der Luft in feuchtem Zustande ausgesetzt, schon nach Verlauf von 8 Tagen, oft selbst nach 24 Stunden, fand man solche Niederschläge oxydhaltig. Auch aus einer

Auflösung von Schlippe'schem Salze, welche nach einer davon gewonnenen Probe einen Goldschwefel lieferte, welcher keine Spur von Oxyd an Weinsteinsäure abtrat, erhielt man nach vierteljährigem Stehen im offenen leichtbedeckten Glase von selbst kermesähnlich ausgefällten oxydhaltigen Goldschwefel.

Aber besonders merkwürdig ist es, dass feurigrother Goldschwefel aus schön krystallisirtem Schlippe'schen Salze, welcher nach dem Trocknen durchaus keinen Oxydgehalt zeigte, nachdem er etwa zwei Monate lang in einem nicht ganz damit gefüllten, aber doch luftdicht verschlossenen Glase gestanden hatte, schon so viel Sauerstoff in sich aufgenommen hatte, dass verdünnte Weinsteinsäure nach dem Kochen damit sich durch Zusatz von Ammoniumsulphhydrat röthlichgelb trübte.

Zur Verbesserung solchen braungefärbten Goldschwefels ist vor einiger Zeit von Stickel vorgeschlagen worden, man solle denselben in Aetzlauge unter Zusatz von Schwefel lösen und diese Auflösung durch Säure fällen, wodurch ein viel schöner gefärbtes Präcipitat erhalten werde. Auf diesem Wege ist es aber, man mochte viel oder wenig Schwefel zusetzen, nicht möglich gewesen, ein dem aus Schlippe'schen Salze dargestellten nur einigermassen ähnliches Produkt zu erhalten. Der in solcher Weise erhaltene Goldschwefel enthält, wie natürlich, eine bald grössere, bald kleinere Menge von Schwefelmilch beigemischt, und es wurde der Schwefelgehalt in solchem Goldschwefel schon zu 60 und 70 p. c. angetroffen. Die Ursache dieses bedeutenden Schwefelgehalts beruht bekanntlich auf dem in solchen Flüss. überschüssig vorhandenen Schwefelkalium, weshalb auch der auf nassem Wege durch Eintragen eines Gemenges von Schwefelantimon und Schwefel in Aetzkalilauge (welches Verfahren noch die ältere Preuss. Pharmacopöe von 1827 vorschreibt) und sofortiges Präcipitiren hieraus bereitete Goldschwefel in keinem Falle ein Schwefelantimon mit bestimmtem Schwefelgehalt darstellt, sondern sich ganz wie der nach oben verbesserte Goldschwefel verhält.

Wenn man versucht, solchen braungefärbten Goldschwefel dadurch zu verbessern, dass man ihn ohne Zusatz von Schwefel in Aetzkalilauge löst, so bleibt, indem sich der grösste Theil des Goldschwefels löst, eine nicht unbeträchtliche Menge eines gelblich oder graulichweiss gefärbten Rückstandes, welcher dem grössten Theile nach aus basischem Antimonoxydkali mit Schwefelantimon vermischt, besteht und deshalb eine Art von Crocus darstellt. Fällt man nach Absonderung dieses unlöslichen Körpers die Lauge durch Schwefelsäure, so erhält man ein sehr schön rothes, im hohen Grade dem Goldschwefel aus Schlippe'schem Salze ähnliches Schwefelantimon. Aber auch wenn dies Präcipitat sehr gut mit Wasser ausgewaschen worden war, tritt es an Weinsteinsäure, mit welcher es gekocht wird, eine beträchtliche Menge

von Antimonoxyd ab, ohne dass sich seine Farbe verändert und eine Untersuchung auf das Verhältniss des Schwefels zu dem Antimon in solchem bis zum Erschöpfen mit weinsaurem Wasser gekochten Goldschwefel lieferte das Resultat, dass derselbe nicht, wie man vermuthet hatte, ebenfalls mehr Schwefel, als ihm gehöre, enthalte, sondern dass er im Gegentheil trotz seiner etwas blassen rothen Farbe eine geringere Quantität Schwefel, als der aus Schlippe'schem Salze enthält. Dieser Schwefelgehalt betrug nach mehrfältigen Versuchen im Durchschnitt nur 33 p. c. Auch er ist also ein von dem aus Schlippe'schem Salze erhaltenen Goldschwefel ganz verschiedenes Produkt, und auf solchem Wege kann also ebenfalls solch braungefärbter Goldschwefel nicht verbessert werden.

3. Zur Beurtheilung der Güte und chemischen Reinheit des officinellen Goldschwefels und des Kermes wird in manchen Lehrbüchern und Arzneimittel-Prüfungslehren vorgeschlagen, man solle diese Präparate erhitzen, ihre völlige Verflüchtigung sei ein Beweis ihrer Reinheit. — Es sind vom Verf. über diesen Gegenstand vielfache Versuche sowohl in verschlossenen Glasröhren wie in offenen Schalen und auf Glastafeln unternommen worden, aber auch der ganz reine aus Schlippe'schem Salze bereitete Goldschwefel verflüchtigt sich nicht vollkommen. Unter Ausschluss der Luft erhitzt, bleibt vom Goldschwefel, wie bekannt, unter Verflüchtigung und Sublimation eines Antheils Schwefel, schwarzes Einfach-Schwefelantimon zurück. Dieses verhält sich selbst in starker und langer Glühhitze unverändert. Erst wenn es sehr heftig geglüht wird, giebt es noch etwas mehr Schwefel aus, und es schien wenigstens so, als verflüchtige sich etwas Antimonmetall, welches sich aber sogleich über der glühenden Stelle der Glasröhre wieder anlegt. Macht man die Probe in einer offenen Glasröhre, so verflüchtigt sich nach Ausgabe des überschüssigen Schwefels nach und nach etwas Antimonoxyd, welches sich als weisser Anflug oben anlegt, es gehört aber schon sehr starke Glühhitze dazu, eine geringe Menge von Schwefelantimon gänzlich zu oxydiren — es bleibt sogar noch lange neben einer gelblichweissen pulverigen Substanz schwarzes Schwefelantimon oder Antimonmetall zurück. Am leichtesten geschieht die Umwandlung in oxydirtes Antimon auf der Spitze einer Glastafel, aber auch bei einer Hitze, wo das Glas zu schmelzen anfängt (sich wenigstens erweicht), ist man nicht im Stande, das gebildete Oxyd, weil sich jedenfalls zugleich antimonige oder Antimonsäure bildet, völlig zu verflüchtigen. Anfangs schmilzt die weisse Substanz, später wird sie fest und es bleibt nach dem Erkalten ein gelblichweisser Punkt zurück.

Zur Prüfung des Goldschwefels auf Oxydgehalt ist ein kurzes Kochen des mit Wasser fein abgeriebenen Präparats mit einer Auflösung von Wein-

steinsäure am schicklichsten. Einige Tropfen *Aqua hydrosulphurata* oder Ammoniumsulphhydrat zeigen augenblicklich diese Beimischung in der abfiltrirten Flüssigkeit an. Wie aber schon erwähnt, wird ein kleiner Gehalt an Oxyd, da auch der gut verschlossen gehaltene Goldschwefel in kurzer Zeit sehr oxydhaltig wird, nicht leicht zu vermeiden sein, wenn man diesen Zustand nicht durch von Zeit zu Zeit vorzunehmendes Kochen mit weins. Wasser zu beseitigen sucht.

Das Verfahren, den Goldschwefel durch Aetzlauge zu prüfen, in welcher er sich lösen muss, wobei, im Falle Oxyd darin enthalten ist, ein weisser Rückstand bleibe, giebt für sich allein kein sicheres Resultat; man weiss nämlich nicht, ob dies Oxyd zuvor schon darin enthalten ist, oder erst durch Einwirkung des Alkali's, wenn namlich etwas Einfach-Schwefelantimon dabei ist, gebildet wurde. Ferner löst sich Goldschwefel aus Schlippe'schem Salze in frischbereiteter Aetzlauge vollkommen hell und klar, während derselbe Goldschwefel in etwas länger gestandener Lauge einen weissen Bodensatz liefert (aber auch in erster Auflösung hatte sich bis zum andern Tage ein krystallinischer weisser Absatz gebildet), und auch der Goldschwefel mit mehr Schwefelgehalt ist in Aetzlauge löslich.

Geiger schreibt zur Prüfung des Goldschwefels Aetzammoniak vor; reiner Goldschwefel soll sich, nachdem er durch Abreiben mit Wasser fein zertheilt ist, in 50 Theilen Salmiakgeist in gelinder Wärme unter Ausschluss der Luft völlig lösen. Unter den genannten Prüfungsmitteln hat sich dasselbe, wo es sich darum handelt, Beimischungen von Einfach-Schwefelantimon, Antimonoxyd und Schwefel zu erkennen, als das Beste bewiesen. Ersteres bleibt als eine braunrothe, letztere beiden als eine gelbweisse Substanz zurück; wird diese, mit Ammoniumsulphhydrat abgerieben, braun und löst sich in einer etwas grössern Menge desselben auf, indem sie gelbes Ammoniumsulphhydrat entfärbt, so ist sie Antimonoxyd und kein Schwefel, welcher sich ebenfalls bekanntlich in Schwefelammonium löst, jedoch ohne vorher braun zu werden, und gerade das Auflösungsmittel noch mehr hochgelb färbt. Aber auch der aus schön krystallisirtem Schlippe'schen Salze gefällte Goldschwefel, welcher an Weinsteinsäure bei der Prüfung auf Oxyd nichts abtrat, hinterliess einen kleinen Rückstand gelblichweisser Antimonoxydflöckchen.

Ein schnelleres Prüfungsmittel, als der Salmiakgeist, giebt das Ammoniumsulphhydrat ab, am besten, wenn es frisch bereitet oder doch nicht allzugelb gefärbt ist. — Wenn schon die feurigrothe Farbe des ächten Goldschwefels dem, welcher solchen einmal bereitet und gesehen hat, sogleich ziemlich bestimmten Aufschluss über seine Aechtheit und Unterscheidung von andern Goldschwefelproben geben wird, indem eine mehr braune Farbe auf Beimischung von Einfach-Schwefelantimon (oxydfreien Kermes) eine lichter

rothe oder orangegelbe auf Beimischung von überschüssigem Schwefel in den meisten Fällen hinweist (wonach sogar auf die bei der Bereitung befolgte Methode geschlossen werden kann), so täuscht man sich doch darin mitunter. 1 Gran ächter Goldschwefel löst sich in 20 Tr. einer durch Sättigung von gleichen Theilen Aetzammoniak und Wasser mit Schwefelwasserstoff bereiteten Flüss. in 10 Minuten klar auf.

Einfach-Schwefelantimon (aus Brechweinsteinauflösung oder *Liquor stibii muriatici* durch Schwefelwasserstoff gefällt) sieht dem Goldschwefel ziemlich ähnlich feurigroth, aber erfordert, wenn es sich auch schon in der Kälte darin löst, eine ungleich grössere Menge von Schwefelammonium; seine rothe Farbe verwandelt sich, wenn es damit übergossen wird, mehr in dunkelbraun, und das gelbe Schwefelammonium entfärbt sich dabei so, dass es hell wie Wasser wird, oder wenn das Auflösungsmittel stärker gelb gefärbt ist, so wird diese gelbe Farbe doch geringer, als vor dem Versuche.

Oxydhaltiger Kermes der Preuss. Pharmacopöe färbt sich damit ebenfalls anfänglich mehr dunkelbraun, die Farbe des Ungelöstbleibenden wird dann mehr rothbraun, aber es gehört noch eine beträchtliche Menge von Schwefelammonium dazu, um eine kleine Quantität dieses Kermes nach und nach zu lösen. Auch reines Antimonoxyd *(Stib. oxydat. griseum)*, mit Schwefelammonium abgerieben, färbt sich braunroth (sich in Einfach-Schwefelammonium verwandelnd) und löst sich endlich in einer beträchtlichen Menge von dieser Flüssigkeit, indem diese eben so wie vorhin entfärbt wird, auf. — Goldschwefel, der irgend eine beträchtliche Menge von Antimonoxyd enthält, erfordert deshalb ebenfalls eine grössere Quantität des Prüfungsmittels, als die oben angegebene. — Jener Goldschwefel, der aus braungefärbtem, durch Auflösung in Aetzlauge und Fällung dieser Flüssigkeit mittels Schwefelsäure erhalten wurde, veränderte die Farbe binnen Kurzem, ohne sich völlig zu lösen. Der unlösliche Theil war anfänglich mehr dunkelbraun, wurde dann braungelb, binnen einer Stunde graugelb. Die überstehende Flüssigkeit sah nicht stärker gelbgefärbt aus wie vorher, der Niederschlag bis zum andern Tage war nicht mehr so bedeutend, aber die Flüssigkeit mehr hellgelb geworden, woraus hervorging, dass dieser Goldschwefel ausser dem beigemischten Antimonoxyd auch eine kleine Menge nicht chemisch gebundenen Schwefels enthielt.

Goldschwefel aus Schlippe'schem Salze, welchem bei der Auflösung absichtlich eine Schwefelleberauflösung zugefügt wurde, durch Schwefelsäure präcipitirt, wodurch also ein mehr Schwefel enthaltendes Produkt gewonnen wurde — veränderte seine schönrothe Farbe augenblicklich, wie bei ächtem Goldschwefel, als er in dem oben angegebenen Verhältniss mit Ammoniumsulphhydrat übergossen wurde; die Flüssigkeit blieb aber sehr trübe und

selbst nach langem Umschütteln hellte sie sich nicht auf. Nach einigem Stehen war ein gelber Absatz von Schwefel sichtbar, die überstehende Flüss. hatte sich mehr goldgelb gefärbt. Bis zum andern Tage hatte sich der Schwefelabsatz noch verringert, aber es blieb noch nach mehrern Tagen ein weissgrauer Absatz, während sich bis dahin die Flüssigkeit stark goldgelb, fast braungelb färbte. *(Arch. der Pharm. XXII. S.* 40—67.)

Flusssaurer Aether (Fluoräthyl) und flusssaures Terpentinöl, von H. Reinsch.

Flusssaurer Aether. Der Verf. entwickelte aus $1\frac{1}{2}$ Theilen kieselfreiem Flussspath mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einer Bleiflasche das flusssaure Gas, und liess dieses in $1\frac{1}{2}$ Theile absoluten Alkohol, welcher sich in einer mit Eis und Kochsalz umgebenen Bleiflasche befand, strömen. Das Gas wurde begierig absorbirt. Um das Zurücksteigen des Alkohols zu verhüten, war die Bleiflasche so eingerichtet, dass sich in deren Deckel ein kleines Loch befindet, welches mittels eines genau schliessenden Bleistöpsels verschlossen werden kann; wenn man diesen öffnet, so strömt atmosphärische Luft in den Apparat und aus der Entwicklung der Dämpfe kann man auf die Beendigung der Operation schliessen. Nachdem kein Gas mehr überging, nahm man den Apparat auseinander. Der Alkohol hatte eine gelbliche Farbe angenommen und einen eigenthümlichen Geruch nach Löffelkraut, der Geschmack war sauer und stark löffelkrautartig, welches jedenfalls von der Bildung einer Aetherart herrührte; bei Vermengung des Destillats mit Wasser konnte jedoch keine Ausscheidung von Aether bemerkt werden. Man goss deshalb das Destillat in eine bleierne Retorte und destillirte nochmals über; doch konnte auch aus dem zweiten Destillate kein Aether durch Vermischung mit Wasser abgeschieden werden, ob es gleich den anfänglichen Geschmack im bedeutendsten Grade besass. Man goss nun die Flüssigkeit abermals zurück, setzte den vierten Theil vom angewandten Alkohol, Schwefelsäure zu und destillirte von Neuem. Dabei ging eine gelbliche, wie Katzenurin stinkende Flüssigkeit über, jedoch war der grösste Theil derselben, trotz des dichten Verschlusses, verflogen. Indem der Verf. das Destillat schnell in ein anderes Gefäss giessen wollte, kam ihm eine ganz geringe Menge von demselben an die Fingerspitze und lief in die Ecken des Nagels, dadurch entstand ein so heftiger Schmerz, dass man alle weiteren Versuche aufgeben musste.

Als man nach einigen Wochen die Untersuchung wieder aufnahm, verfuhr man auf ähnliche Weise, destillirte aber von dem mit Flusssäure gesät-

tigten Alkohol nur den vierten Theil ab, von dem Destillat vermischte man einen Theil mit 2 Theilen Wassers in einer Glasröhre, wobei sich sogleich eine leichtere Aetherschicht abschied. Dieser Aether war äusserst flüchtig, farblos, brannte mit bläulicher Flamme, indem sich dabei Dämpfe von Flussspathsäure entwickelten, besass einen eigenthümlichen löffelkrautartigen Geruch und Geschmack, konnte aber nicht in Glas aufbewahrt werden, da er sich schon während seiner Ausscheidung zersetzte, indem sich der ganze Glasrand mit feinen Kryställchen von Fluorkieselkalium besetzte, und trotz dem, dass die Röhre gut verschlossen war, der Aether wieder verschwand, da er in Flusssäure und Alkohol verwandelt wurde.

Flusssaures Terpentinöl. Man liess das Gas von $1\frac{1}{2}$ Theilen Flussspath auf 1 Theil Terpentinöl, welches sich in einer mit Eis umgebenen Bleiflasche befand, einwirken. Das Gas wurde begierig absorbirt, nach und nach bildeten sich Dämpfe von Flussspathsäure, welche mit Oel vermengt waren, das Oel wurde zäher, nahm eine braune Farbe an, es entstanden aber keine Spuren von Krystallisation. Als die Gasentwicklung beendigt war, hatte sich auf dem Boden der Bleivorlage eine braune rauchende Flüssigkeit abgeschieden, und auf dieser schwamm die zähe braune Substanz des verwandelten Oels; man überliess es einer 24stündigen Ruhe, bei einer Kälte von — 12° R. Nach Verfluss dieser Zeit hatte sich aber nichts Krystallinisches ausgeschieden. Man versuchte nun, ob sich durch Auflösung in verschiedenen Mitteln keine Trennung bewerkstelligen lasse, aber auch dadurch wurde nichts bezweckt. So bereitete man, nachdem man das Oel zuvor von der braunen Flüssigkeit mit Wasser abgewaschen, welches einen stark sauren eigenthümlich harzartigen Geschmack davon angenommen hatte, eine Auflösg. der Masse in Aether, in welchem es sich sehr leicht und vollständig löste, eine andere Lösung mit Petroleum, wobei zuerst eine weisse flockige Substanz ausgeschieden wurde, die sich aber bald wieder auflöste, und endlich eine Lösung in Terpentinöl, worin sich die Masse nur trübe auflöste. Diese möglichst concentrirten Lösungen wurden 24 Stunden lang einer Kälte von circa 15° R. ausgesetzt, es hatte sich dabei aber nichts Krystallinisches ausgeschieden. — In kaltem absoluten Weingeist war die Masse fast unlöslich, bei Erhitzung bis zum Kochen löste sich eine geringe Menge auf, welche sich nach dem Erkalten wieder in gelblichen Flocken ausschied, während der Erhitzung hatte die Masse das Ansehen von geschmolzenem Phosphor angenommen. Als man einen Theil der Masse in einem Bleigefäss der Destillation unterwarf, destillirte ein rauchendes, aromatisch kampherartig schmeckendes Oel über, welches eine Verbindung der Flusssäure mit dem Oel zu sein scheint, es konnte jedoch kein krystallinisches Sublimat daraus erhalten werden. Einen andern Theil der Masse destillirte man in einer gläsernen Retorte,

dabei entstand ein dickes, weisses, krystallinisches Sublimat von aromatisch saurem Geschmack, welches eine Verbindung von Fluorkiesel mit jenem kampherartigen Oel ist, ein grosser Theil der Flusssäure hatte sich auch zu Fluorkieselkalium verbunden, welches sich in krystallinischen Blättern zu Boden gesenkt hatte. Das rückständige Oel war durchsichtig, braun und fest geworden, in der Vorlage fand sich eine weisse, butterartige Masse, welche durch Aether in Fluorkiesel und ein Oel getrennt wurde, welches nach dem Verdunsten des Aethers zurückblieb, es war schwach gelb gefärbt, dickflüssig, besass einen Harzgeruch und enthielt keine Flusssäure. *(J. f. pr. Chem. XIX. S.* 314—317.)

Ueber Löslichkeit der Salze in Wasser, von H. Kopp.

Der Verf. hat den Fall näher in Untersuchung gezogen, wo zwei Salze gleichzeitig in Wasser gelöst werden. Er prüfte nur solche, die zusammen keine Doppelsalze bilden, und die entweder einerlei Basis oder einerlei Säure haben. Es fand sich, dass für erstere sich noch gar kein Gesetz ableiten lässt, indem die Gesammtlöslichkeit beider Salze sich nicht aus ihrer eigentlichen Löslichkeit für sich ableiten lässt; für die zweiten dagegen findet das Gesetz statt, dass das Salz mit der stärkeren Basis ganz so gelöst wird, als ob es allein vorhanden wäre, und in dieser Lösung dann das andere Salz in einem nicht voraus zu bestimmenden Verhältnisse sich auflöst. Die Ausnahmen von letzterem Gesetze sprechen nach dem Verf. für die Existenz einer eignen, nur in Auflösung bestehenden Klasse von Doppelsalzen. Die geprüften Salze waren folgende:

Schwefels. Kali: L (Löslichkeit in 100 Wasser) $= 8{,}36 + 0{,}1741$ T (Grade C), nach Gay-Lussac (bei 15°,1 gefunden 10,2 berechnet 11,0).

Chlorkalium: $L = 29{,}23 + 0{,}2738$ T, nach Gay-Lussac:

Gefunden bei	11°,8	34,6	berechnet	32,5
— „	13,8	34,9	—	33,0
— „	15,6	35,0	—	33,5

Salpeters. Kali: $L = 13{,}32 + 0{,}5738\ T + 0{,}017168\ T^2 + 0{,}0000035977\ T^3$, nach Gay-Lussacs Versuchen berechnet:

Gefunden bei	0°,0	13,32	berechnet	13,32
— „	5,01	16,72	—	16,63
— „	11,67	22,23	—	22,36
— „	17,91	29,31	—	29,13
— „	24,94	38,40	—	38,37
— „	35,13	54,82	—	54,82
— „	45,10	74,66	—	74,45

Gefunden bei	54°,72	97,05	berechnet	96,72
— „	65,45	125,42	—	125,42
— „	79,72	169,27	—	170,00
— „	97,66	236,45	—	236,45

Chlornatrium: $L = 35{,}48 + 0{,}024748\ T - 0{,}00011000\ T^2 + 0{,}0000026555\ T^3$, berechnet aus Gay-Lussacs Versuchen, welcher für 13°,89 35,81, für 16°,9 35,88, für 59°,93 37,14, für 109°,73 40,38 fand. Fuchs fand bekanntlich für alle Temperaturen $L = 37$. Der Verf. fand bei 35° C $L = 35{,}8 - 35{,}6$, die Rechnung giebt 36,1.

Salpeters. Natron: $L = 87{,}8$ bei 18°,5 (87,0 bei 17°,8, 88,7 bei 19°,3).

Chlorbaryum: $L = 32{,}62 + 0{,}2711\ T$ nach Gay-Lussac. Bei 17°4 gefunden 36,7, berechnet 37,3.

Salpeters. Baryt: $L = 5{,}00 + 0{,}17179\ T + 0{,}0017406\ T^2 - 0{,}0000050035\ T^3$, nach Gay-Lussacs Versuchen.

Gefunden bei	0°	5,00	berechnet	5,00
— „	14°,95	8,18	—	7,94
— „	17°,62	8,54	—	8,54
— „	37,87	13,67	—	13,73
— „	49,22	17,07	—	17,08
— „	52,11	17,97	—	17,97
— „	73,75	25,01	—	25,13
— „	86,21	29,57	—	29,54
— „	101,65	35,18	—	35,18

Salpeters. Bleioxyd: $L = 59{,}1$ für 22°,0
58,6 „ 22,3
58,1 „ 22,6
63,1 „ 24,7

Schwefels. Natron: Für dieses Salz ist L unter 30° $= 5{,}02 + 0{,}30594\ T - 0{,}000410\ T^2 + 0{,}0009977\ T^3$, über 30° $= 58{,}50 - 0{,}27783\ T + 0{,}0006900\ T^2 + 0{,}0000049802\ T^3$. Die Löslichkeit dieses Salzes wird also nicht durch eine Curve dargestellt, sondern durch zwei nicht mit einander vereinbare Curven. Durch Gleichsetzung beider Formeln findet man $-0{,}0009927\ T^3 + 0{,}001100\ T^2 - 0{,}58377\ T + 53{,}48 = 0$, wenn $T = 32{,}93$ ist; bei 32°,93 treffen also beide Curven zusammen und bei dieser Temperatur geht also das kryst. schwefels. Natron, wie für sich, so auch im Wasser, in wasserfreies über. — Die Versuche von Gay-Lussac, auf welche sich jene Formeln stützen, sind folgende:

L	Gefunden bei	0°,0	= 5,02	berechnet	5,92
—	„	11,67	= 10,12	—	10,12
—	„	13,30	= 11,74	—	11,36

L	Gefunden bei	17,91	= 16,73	berechn.	15,97
—	„	25,05	= 28,11	—	28,11
—	„	28,76	= 37,35	—	37,21
—	„	30,75	= 43,05	—	43,05
—	„	40,15	= 48,78	—	48,78
—	„	45,04	= 47,81	—	47,81
—	„	50,40	= 46,82	—	46,82
—	„	59,79	= 45,42	—	45,42
—	„	70,61	= 44,35	—	44,08
—	„	84,42	= 42,96	—	42,96
—	„	103,17	= 42,65	—	42,65

Löslichkeit zweier Salze mit gleicher Basis. Die Resultate der Versuche sind allemal den Zahlen gegenüber gestellt, welche sich ergeben würden, wenn sich beide Salze im Verhältnisse ihrer eigenthümlichen Löslichkeiten auflösten:

a) Salpeters. und schwefels. Kali:

L bei	im Ganzen	KaO,N_2O_5		KaO,SO_3	berechnet.
20°	= 33,6	= 26,7	+ 6,9	33,6	= 24,5 + 9,1
20°	= 33,5	= 27,1	+ 6,4	33,6	= 24,5 + 9,1
40°	= 64,8	= 59,0	+ 5,8	64,8	= 52,3 + 12,5
	65,4	= 59,7	+ 5,7	65,4	= 52,8 + 12,6

b) Schwefels. Kali und Chlorkalium:

L bei	im Ganzen	KaO,SO_3	KaCl	berechnet.
14°,8	= 30,2	= 2,0	+ 28,2	
15°,8	= 30,2	= 2,3	+ 27,9	30,3 = 22,8 + 7,5
16°,1	= 30,4	= 3,3	+ 27,1	

c) Salpeters. Kali und Chlorkalium:

L bei	im Ganzen	KaO,N_2O_5	KaCl	berechnet.
12°,9	= 47,3	= 18,8	+ 28,5	47,3 = 19,8 + 27,5
15°,3	= 47,7	= 18,9	+ 28,8	47,7 = 20,9 + 26,8

Löslichkeit zweier Salze mit gleicher Säure. Die Berechnung wurde hier dem oben erwähnten Gesetze gemäss angestellt.

a) Salpeters. Kali und salpeters. Baryt:

L bei	im Ganzen	KaO,N_2O_5		BaO,N_2O_5	berechnet.
21°5	= 38,8	= 33,0	+ 5,7	38,8	= 33,6 + 5,2
23°0	= 39,8	= 36,3	+ 3,5	39,8	= 35,6 + 4,2

b) Salpeters. Natron und salpeters. Baryt:

L bei	im Ganzen	KaO,N_2O_5		BaO,N_2O_5	berechnet.
20°	= 92,0	= 88,3	+ 3,7	92,0	= 88,6 + 3,4
20°,4	= 92,6	= 89,0	+ 3,6		

c) Chlorkalium und Chlorbaryum:

L bei	im Ganzen	KaCl	BaCl	berechnet.
16°,6	= 45,4	= 27,2	+ 18,2	45,4 = 33,8 + 11,6
16°,8	= 45,9	= 27,7	+ 18,2	45,9 = 33,8 + 12,1

Diese grosse Abweichung erklärt sich jedoch genügend durch die Annahme, dass in der Lösung ein Doppelsalz = BaCl + 2 KaCl entsteht, von eigenthümlicher Löslichkeit; die Rechnung giebt dann bei

16°,6 45,4 = 26,8 KaCl + 18,6 BaCl
16°,8 45,9 = 27,1 — + 18,8 —

d) Chlornatrium und Chlorbaryum:

L bei	im Ganzen	NaCl	BaCl	berechnet.
17°,0	= 38,6	= 34,5	+ 4,1	38,6 = 35,9 + 2,7
18°,3	= 39,2	= 35,0	+ 4,2	39,2 = 35,9 + 3,3

e) Salpeters. Kali und salpeters. Bleioxyd:

L. bei	im Ganzen	KaO, N_2O_5	PbO, N_2O_5	berechnet.
20°	= 153,5	= 59,2	+ 94,3	158,6 = 31,7 + 126,9
20°	= 158,6	= 62,4	+ 96,2	158,6 = 60,2 + 98,4

Das zweite berechnete Resultat gründet sich wieder auf die Voraussetzung der Bildung eines Doppelsalzes $KaO, N_2O_5 + PbO, N_2O_5$.

f) Salpeters. Natron und salpeters. Bleioxyd:

L bei	im Ganzen	NaO, N_2O_5	PbO, N_2O_5	berechnet.
15°,6	= 117,9	= 84,3	+ 33,6	117,9 = 84,3 + 33,6
20°,9	= 123,0	= 84,5	+ 38,4	

(Ann. der Pharm. XXXIV. S. 260 — 271.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Soeben erscheint in meinem Verlage und ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes zu beziehen:

Hünefeld, (Prof. Dr. ***F. L.***), **Der Chemismus in der thierischen Organisation.** Physiologisch-chemische Untersuchungen der materiellen Veränderungen oder des Blutbildungslebens im thierischen Organismus, insbesondere des Blutbildungsprocesses, der Natur der Blutkörperchen und ihrer Kernchen. Ein Beitrag zur Physiologie und Heilmittellehre. *Gekrönte Preisschrift.* Mit einer lithographirten Tafel. Gr. 8. 1 Thlr. 8 Gr.

Zur Empfehlung dieser Schrift genügt die Bemerkung, dass sie von der Akademie der Wissenschaften in Göttingen mit dem ersten Preise gekrönt worden ist.

Leipzig, im Juli 1840.

F. A. Brockhaus.

So eben ist erschienen:

Lehrbuch
der
theoretischen Chemie.
Zum
Gebrauche bei Vorlesungen und zur Repetition für Studirende.
Von
D. Christian Albert Weinlig.
1ste Lieferung. gr. 8. 1 Thlr. 4 Gr.

Dieses Lehrbuch wird dem bei dem raschen Fortschreiten der Wissenschaft wieder fühlbar gewordenen Bedürfnisse einer kurzen und übersichtlichen Darstellung der vorzüglichsten Thatsachen abhelfen, in theoretischer Beziehung namentlich durch eine möglichst scharfe Sonderung des Feststehenden von dem bloss Hypothetischen — bei nichtsdestoweniger vollständiger und klarer Darstellung des Letzteren in seiner heutigen Gestalt — den Studirenden ein willkommner Führer sein; endlich durch Andeutungen der zu machenden praktischen Excurse und ziemlich reiche Angabe der neuesten Journalliteratur auch den Docenten einen nicht unwichtigen Dienst erweisen.

Der Schluss wird noch in diesem Jahre erscheinen.

Leipzig, im Juli 1840. *Leopold Voss.*

So eben erschien bei *Leopold Voss* in *Leipzig:*

Denkwürdigkeiten
aus dem Leben
Sir Humphry Davy's
herausgegeben von
seinem Bruder John Davy.
Deutsch bearbeitet von
D. Carl Neubert.
Eingeleitet von
D. Rudolph Wagner.
4 Bände. Mit Davy's Portrait u. 1 Abbild. der Sicherheitslampe. Pr. 5 Thlr. 12 Gr.

Apotheken-Verkauf.

Eine privilegirte Apotheke in einer der grössten Residenzstädte der Sächsischen Herzogthümer, zu deren Uebernahme eine baare Anzahlung von circa 20,000 Thlr. C. G. erforderlich ist, soll Familienverhältnisse wegen verkauft werden.

Nähere Nachricht hierüber ertheilt
der Apotheker E. Gressler zu Saalfeld in Thüringen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

15. August 1840. № 33.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Einwirkung des Chlors auf Protein, Blutroth und Xanthoproteinsäure, von Mulder. — *Cannabis sativa* und *Urtica dioica*, von Dr. Bohlig. — Marchand über Citronenäther. — *Cannabis indica*, von O'Shaugnessy. — Mutterkornöl, von Sam. Wright.

Kl. Mitth. Darstellung von Aepfelsäure. — Nachweisung von Schwefel in Pflanzen. — Grünes Eisencyanür. — Analyse der *rad. Levistici.* — Hirnsubstanz. — Einwirkung des Chlors und Aetzkalis auf äth. Senföl und Meerettigöl.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Protein, Blutroth und Xanthoproteinsäure, von Mulder.

1) Chlor und Protein. Der Verf. fand, dass durch Einwirkung des Chlors auf Eiweiss eine Verbindung des von Schwefel, Phosphor u. s. w. ganz befreiten Proteins mit chloriger Säure (?) gebildet werde, welche er für sehr geeignet zu Bestimmung des Atomgewichts des Proteins hält.

Das Hühnereiweiss wurde mit Wasser gemischt, filtrirt und mit Chlor behandelt. Es entwickelte sich kein Gas, aber nach einigen Augenblicken bildeten sich weisse Flocken, welche mehr und mehr zunahmen. Nachdem der Gasstrom einige Stunden lang unterhalten worden war, wurde die Flüss. klar und der Niederschlag setzte sich zu Boden. Dieser wurde abfiltrirt und entwickelte nun den Geruch nach chloriger Säure. Er ist leicht auszuwaschen; die durchgehende Flüssigkeit ist stark sauer. Das Waschen wurde 72 St. lang fortgesetzt und das Wasser war jetzt ganz ohne Wirkung gegen blaues Lackmuspapier; salpetersaures Silberoxyd hingegen wurde augenblicklich niedergeschlagen, obgleich das Waschen noch lange Zeit nachher fortgesetzt worden war, nachdem die durchgehende Flüssigkeit sich neutral zeigte. Der Silberniederschlag verschwand theilweise, wenn man ihn mit Salpetersäure kochte. Nachdem der chlorhaltige Niederschlag gewaschen und zwischen Filtrirpapier ausgepresst worden war, trocknete man ihn bei 80°. Er zog sich zusammen und hauchte eben so wie das coagulirte Eiweiss, das gerbsaure Protein u. s. w. Wasser aus. Bei dieser Temperatur entwickelt sich

noch eine kleine Quantität chloriger Säure; ist dies vorüber, so erhält man eine constante Verbindung. Die Farbe ist gelblich-weiss. Nachher wurde sie noch bei 100° getrocknet. Auf einem Platinblech verbrannt, hinterlässt sie keine Reste. Sie schwillt auf, schmilzt und entwickelt Gasarten; der Geruch dabei hat grosse Aehnlichkeit mit dem des Safrans. In Folge des darin enthaltenen Chlors schreitet die Verbrennung sehr langsam fort. Die untersuchte Substanz, welche bei 100° getrocknet worden war, war durch zwei verschiedene Bereitungen dargestellt. Die Analyse ergab:

	I.	II.	At.	Berechnung.
C	48,54	48,80	40	48,76
H	6,15	6,28	62	6,16
N	14,08	14,13	10	14,11
O	19,53	19,62	12	19,13
$Cl_2 O_3$	11,70	11,17	1	11,84

Die Identität des Proteins des Eiweisses der Eier mit dem des Faserstoffs und des Käsestoffs erscheint ganz augenscheinlich in der Bildung derselben chlorigsauren Verbindung.

Man löste Käsestoff und gereinigten Faserstoff in Ammoniak auf.* Die filtrirte Flüssigkeit wurde verdampft, um den Ueberschuss von Ammoniak daraus zu entfernen. Wenn man einen Gasstrom von Chlor durch diese Auflösungen hindurch leitet, so bilden sich weisse Flocken, welche man durch Filtration abscheidet, sorgfältig auswäscht und mit Vorsicht trocknet. Hat man sie bei 100° gut ausgetrocknet, so hat man sowohl bei dem Käsestoff als bei dem Faserstoff dieselbe Verbindung erhalten, welche das chlorigsaure Protein des Eiweisses darstellt.

	I.		II.	
C	48,74	49,00	49,17	49,14
H	6,06	6,27	6,39	6,37
$Cl_2 O_3$	11,56		12,27	

Es ist zu erwähnen, dass die angeführten Chloride nicht gut allein mit Kupferoxyd verbrannt werden können. Daher wurde das Kupferoxyd mit Bleioxyd vermischt, um das Chlor darin zurückzuhalten; auf den Grund der Verbrennungsröhre brachte man chlorsaures Kali, gemischt mit Kupferoxyd, endlich hatte man vor das Gemenge von Kupferoxyd und der organischen Substanz wie gewöhnlich eine Lage metallisches Kupfer gebracht.

---

* Man darf hierzu nur absolut weissen Faserstoff anwenden; die kleinste Quantität Blutroth, welche der Substanz anhängt, macht das Resultat des Versuches vollständig falsch. Man erhält reinen Faserstoff, wenn man das gut ausgewaschene Fibrin mit Alkohol auszieht, welcher ein wenig Ammoniak enthält. Dieses löst das Blutroth auf, welches sehr schwer durch Waschen allein entfernt werden kann.

Bevor wir die Eigenschaften der neuen Verbindung untersuchen, welche wir proteinchlorige Säure *(Acide chloreuxprotéique)* nennen können, wollen wir zu der Prüfung der Flüssigkeit übergehen, welche von dem chlorigen Niederschlag des Eiweisses abfiltrirt ist.

Diese ist klar, sehr sauer, stösst den Geruch nach chloriger Säure aus, aber enthält nur eine kleine Quantität davon. Sättigt man sie mit Ammoniak, so sieht man kaum einige Bläschen Stickstoff sich daraus entwickeln. Gesättigt und abgedampft giebt sie eine grosse Menge Salmiak. Es folgt daraus, dass durch das Chlor das Wasser zersetzt wird, das Protein sich mit der chlorigen Säure verbindet und Chlorwasserstoffsäure ausscheidet, welche in der Flüssigkeit bleibt. Ausser dem Salmiak findet man in dem Rückstand, nach der Verdampfung des Wassers, Salze, welche mit dem Protein in dem Eiweiss, dem Käsestoff, dem Faserstoff u. s. w. verbunden gewesen waren. Aber es befindet sich noch eine andere Substanz in sehr geringer Menge darin, welche in kaltem Alkohol unlöslich ist und als ein dunkelbraunes Pulver erscheint. Wenn man die Flüssigkeit, welche man von den Flocken der proteinchlorigen Säure abfiltrirt hat, mit Kreide sättigt und die Auflösung abdampft, so erhält man eine braun gefärbte Flüssigkeit, in der sich eine sehr grosse Menge Chlorcalcium befindet und eine sehr kleine Menge der braunen, in Alkohol unlöslichen Substanz, welche ungefähr $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{60}$ des chlorigen Niederschlags nur beträgt und ohne Zweifel durch eine kleine Menge proteinchloriger Säure gebildet worden ist, welche nicht völlig unlöslich ist. Sie besitzt die Eigenschaft des Humins.

Die getrocknete proteinchlorige Säure erscheint in Form eines strohgelben Pulvers, welches sich, wie Proteinschwefelsäure, fettig anfühlt. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether und fast völlig unlöslich in Wasser. Sie löst sich, ohne sich zu färben, in concentrirter Schwefelsäure. Fügt man Wasser hinzu, so fallen weisse Flocken nieder, wie bei dem Protein selbst, aber die neue Verbindung ist nicht fest, wie die Proteinschwefelsäure. Die Salpetersäure löst sie bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen auf und verwandelt sie nicht in Xanthoproteinsäure. Die Theilchen, welche am meisten der auflösenden Kraft der Salpetersäure widerstehen, bleiben völlig weiss. Die Chlorwasserstoffsäure verwandelt sie in der Kälte nicht in Huminsäure, wie es bei dem Protein der Fall ist. Nach einigen Tagen wird sie dann zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst.

In Barytwasser ist die proteinchlorige Säure auflöslich. Wenn man sie in der Kälte mit einander vermischt und einen Strom Kohlensäure hindurchstreichen lässt, die Flüssigkeit erhitzt und filtrirt, so geht sie farblos durch das Filter und lässt beim Abdampfen einen Rückstand, welcher eine organische Substanz, Baryt und Chlor enthält. Die barythaltige Auflösung wird

durch salpetersaures Kupferoxyd und Zinkoxyd in Flocken niederschlagen, eben so durch essigsaures Bleioxyd und Alkohol.

Die proteinchlorige Säure ist unter Entwicklung von vielem Stickstoff in Ammoniak auflöslich. Die ammoniakalische Auflösung giebt abgedampft bis zur Trockne einen Rückstand, welcher in heissem Wasser auflöslich ist; Alkohol schlägt aus dieser Auflösung eine neue organische Substanz nieder, während Salmiak in der Auflösung bleibt. Der gebildete Niederschlag ist auflöslich in Wasser und wird aus diesem durch Alkohol nur in der Siedhitze gefällt. Der flockige, auf diese Weise gebildete Niederschlag wurde filtrirt, mit Alkohol gewaschen und bei 130° getrocknet. Er stellt das Oxyprotein dar.

Dieser Körper erscheint in Gestalt eines gelben Pulvers. Um ihn von dem Salmiak, der ihm anhängt, zu befreien, behandelt man ihn mehrmals mit kochendem Alkohol, in welchem der neue Körper zwar nicht gänzlich, aber doch fast unlöslich ist. Obgleich aller Salmiak abgeschieden werden kann, so ist es doch unmöglich, ihn vollständig von einer kleinen Quantität Chlor zu befreien. Bei 130° getrocknet, gab das auf angegebenem Wege bereitete Produkt folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	At.	Berechn.
C	51,47	51,06	50,60	50,35	50,76	40	51,45
H	6,60	6,76	6,82	6,42	6,76	64	6,72
N	15,37			14,87		10	14,90
O	26,56			28,36		16	26,93

Die proteinchlorige Säure hat also durch das Ammoniak das Chlor verloren, aber nicht den Sauerstoff der chlorigen Säure; dieser hat sich vielmehr mit dem Protein vereinigt, um einen neuen Körper zu bilden.

Das Oxyprotein erscheint in der Gestalt einer zerreiblichen Masse, leicht in Pulver zu verwandeln, von bernsteingelber Farbe, schwerer als Wasser, darin auflöslich, fast unlöslich in Alkohol, gänzlich in Aether. Schwache Schwefelsäure löst es in der Siedhitze auf, starke Chlorwasserstoffsäure löst es gleichfalls und färbt es in der Wärme braun. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst es beim Kochen und färbt es nicht. Salpetersäure entwickelt in der Wärme Gasarten und verwandelt die Säure in Xanthoproteinsäure. Kali, Natron, Ammoniak und Aetzbaryt lösen sie auf. Die wässrige Lösung wird nicht durch Cyaneisenkalium niedergeschlagen; Schwefelsäure fällt sie weiss, aber der gebildete Niederschlag löst sich in der Siedehitze wieder auf und setzt sich beim Erkalten von Neuem ab. Galläpfelinfusion bringt einen reichlichen Niederschlag hervor. Salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd, Eisenchlorid und essigsaures Kupferoxyd schlagen es gleichfalls nieder. Der letzte Niederschlag besteht aus:

C	49,75	80	49,86
H	6,46	126	6,41
N	14,87	20	14,42
O	25,28	31	25,27
CuO	3,64	1	4,04

Die proteinchlorige Säure in Barytwasser aufgelöst, des Ueberschusses an Baryt durch Kohlensäure und Sieden beraubt, giebt ein Barytsalz von constanter Zusammensetzung. Es wird erhalten, wenn man Alkohol zu der wässrigen Auflösung hinzusetzt, der das neue Salz niederschlägt, während Chlorbaryum in der Flüssigkeit zurückbleibt. Auf einem Filter wird das neue Salz gesammelt, mit kochendem Alkohol ausgewaschen und bei 130° getrocknet. Es besteht aus:

C	46,54	44,91
H	5,85	5,65
N		
O		
BaO	11,51	11,88
Cl		1,70

Das Kupfersalz besteht aus:

C	48,94	49,28
H	6,33	6,16
N		
O		
Cl	1,73	
CuO	3,48	3,87

Das Eisensalz besteht aus:

C	48,07
H	6,21
N	
O	
Cl	1,76
Fe_2O_3	2,37

2) Einwirkung des Chlors auf das Blutroth. Wenn man einen Strom von Chlorgas durch ein Gemenge von Blutroth und Wasser streichen lässt, so entfärbt sich der Farbstoff augenblicklich, und an der Stelle der röthlich-schwarzen Flocken des Blutrothes sieht man weisse Flocken erscheinen. In wenigen Augenblicken ist die Zersetzung beendet, wenn das Blutroth rein war. Man kann die weissen Flocken durch Filtration und Auswaschen mit Wasser abscheiden. Sie sind eine Verbindung der organischen Elemente des Blutrothes mit chloriger Säure; die Substanz hat indessen alles Eisen verloren, welches sich durch die gebildete Chlorwasserstoffsäure in dem Wasser aufgelöst hat. Die von den Flocken abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, abgedampft giebt sie einen Rückstand, welcher sehr viel Chlor-

wasserstoffsäure aushaucht und, bis zur Trockne eingedampft, viel Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Die Quantität dieses Rückstandes ist in Vergleich mit den Flocken ausserordentlich gering. Er enthält erstlich das Eisen als Chlorid, ausserdem eine kleine Quantität organischer Substanz, welche nur aus den Flocken bestehen kann, welche, wie ein späterer Versuch zeigte, in der Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig unauflöslich sind. Uebrigens beträgt die Quantität der gelösten Substanz ungefähr nur $\frac{1}{4}$ von der der Flocken.

Werden die Flocken bei 100° getrocknet, so stossen sie immer einen Geruch nach chloriger Säure aus, und namentlich, wenn sie höher erhitzt werden. Nach der Verbrennung geben sie keine wägbare Quantität von Eisenoxyd, man bemerkt indessen Spuren davon, vorzüglich wenn man die Flocken nicht gut ausgewaschen hat, oder wenn man das Blutroth vor der Behandlung mit Chlor in dem Wasser nicht gut zertheilt hatte.

Die Flocken enthalten:

	bei 140°	bei 100°	At.	Berechnet.
C	37,93	37,34	44	36,46
H	3,20	3,01	44	2,98
N		5,89	6	5,76
O		24,34	24	26,02
Cl	29,16	29,42	12	28,78

$= C_{44} H_{44} N_6 O_6 + 6 (Cl_2 O_3)$ oder aus 1 At. der organischen Elemente des Blutrothes und aus 6 At. chloriger Säure.

Die Eigenschaften der neuen Verbindung sind folgende: Sie erscheint in Gestalt eines leichten strohgelben Pulvers, welches unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol ist und auch vom Aether aufgelöst wird. Conc. Schwefelsäure löst es gleichfalls auf und entwickelt daraus eine grosse Quantität Gas. Bei höherer Temperatur wird die organische Substanz zersetzt, schwärzt sich und entwickelt schweflige Säure. Chlorwasserstoffsäure ist selbst in der Siedehitze ohne Einwirkung, löst jedoch eine kleine Quantität davon auf. Daher rührt die geringe Menge der organischen Substanz, welche sich in der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit befindet, wenn man Chlor durch Gemenge von Blutroth und Wasser streichen lässt. Salpetersäure löst den Körper mit Hülfe der Wärme farblos auf. Ammoniak entwickelt daraus eine grosse Menge Stickstoff, welcher aus dem Ammoniak durch die chlorige Säure abgeschieden wird. In gewöhnlicher Temperatur wird die Substanz in Ammoniak aufgelöst. Kali und Natron lösen sie gleichfalls zu einer röthlichen Flüssigkeit auf.

3) Einwirkung des Chlors auf Xanthoproteinsäure. Die durch Behandlung von Eiweiss mit Salpetersäure und langes Auswaschen

dargestellte reine Xanthoproteinsäure wurde in Ammoniak gelöst, die schöne rothe Flüssigkeit im Wasserbade verdampft, um das freie Ammoniak zu entfernen, und die Masse in zwei Partien getheilt. Die erstere wurde getrocknet, die andere wiederum in Wasser aufgelöst und einem Strom von Chlorgas ausgesetzt. Die bis zur Trockne verdampfte Substanz entwickelte bei 100° Ammoniak; die schöne rothe Farbe verschwindet und wird orange wie die Xanthoproteinsäure selbst; gut getrocknet in einem trocknen Luftstrome von 140° erhielt man folgende Resultate:

C	52,40	34	52,83
H	6,75	50	6,34
N	14,37	8	14,40
O	26,48	13	26,43

Dies ist also $C_{34}\ H_{48}\ N_8\ O_{12} + H_2\ O$. Das Ammoniak ist also ausgetrieben und hat die Säure als Hydrat zurückgelassen.

Wenn man einen Chlorstrom durch die ammoniakalische Auflösung der Säure leitet, so wird die rothe Flüssigkeit nach und nach entfärbt. Es bilden sich gelblich-weisse Flocken, welche abfiltrirt und getrocknet citronengelb erscheinen. Bei 100° behielten sie dieselbe Farbe. Es ist eine Verbindung der wasserhaltigen gelben Säure mit chloriger Säure.

	I.	II.	At.	Berechn.
C	49,28	49,61	68	49,50
H	6,36	6,22	100	5,95
N		12,89	16	12,68
O		23,92	26	24,79
$Cl_2\ O_3$	6,88	7,36	1	7,08

oder vielmehr $2\ (C_{34}\ H_{48}\ N_8\ O_{12} + H_2\ O) + Cl_2\ O_3$.

Ueber 100° verliert die Verbindung Wasser, zu gleicher Zeit entwickelt sich etwas chlorige Säure. Das gelbe Pulver giebt, in Ammoniak gelöst, Stickstoff. Verdampft man die Lösung bis zur Trockne und zieht den Salmiak mit Alkohol aus, so bleibt die gelbe Säure zurück mit allen ihren ursprünglichen Eigenschaften. *(J. f. pr. Ch. XX. S.* 340—354.)

Ueber ***Cannabis sativa*** und ***Urtica dioica***, von Dr. Bohlig.

Die *Cannabis sativa* enthält (in 50 Unzen des frischen Krautes 70 Gr.) ein gelbes, stark riechendes, rein gewürzhaft schmeckendes Oel von schwach narkotischen Wirkungen; die *Urtica* dagegen nicht. — Dagegen liess sich aus dem destillirten Wasser von *Urtica dioica* (auch *U. urens*) Ammoniak abscheiden (von 50 Unzen des frischen Krautes der ersteren 1,0409 Gran). — Merkwürdig ist bei beiden Pflanzen der nicht unbedeutende Gehalt des

destill. Wassers an freier Kohlensäure, nämlich von 50 Unzen des frischen Krautes bei beiden Pflanzen circa 75 cub″. Auch durch das Trocknen geht diese freie Kohlens. der Pflanze nicht ganz verloren. Indessen zeigte auch *Urtica urens, Solanum tuberosum, Borago offic., Nicotiana tab., Chaeroph. sylv., Lamium album, Trifol. camph., Matric. chamom.* Aehnliches, so wie viele Baumblätter; nur in sehr geringem Grade die Holz-, Splint- und Rindensubstanz der Bäume, mehrere Wurzeln und Samen. Die freie Kohlens. dürfte daher wohl in allen parenchymatösen, besonders den grünen Theilen der Pflanzen enthalten sein.

Im Uebrigen gab die Untersuchung beider Pflanzen folgende Resultate: Es enthalten 1000 Gr. lufttrocknen Krautes

	Cannabis sativa.	*Urtica dioica.*
Wasser	158,0	172,0
Eiweiss, auflöslich	49,0	53,0
Chlorophyll mit Harz	1,50	1,0
Aepfelsäure	13,0	7,64
Essigsaures Kali	53,44	44,62
Essigsaure Magnesia	1,83	Spur
Chlorkalium	2,33	1,55
Farbestoff, gemeiner	2,67	3,95
Gyps	0,75	Spur
Saurer äpfelsaurer Kalk	145,09	110,95
Aepfelsaure Magnesia	2,42	0,91
Schleim, durch neutr. Bleiacetat fällbar	37,42	122,53
Gummi, durch neutr. Bleiacetat nicht fällbar	145,43	83,88
Amylum	14,0	19,25
Wachs	4,50	4,0
Chlorophyll	71,0	63,50
Phosphorsaurer Kalk	4,50	7,50
Oxalsaurer Kalk	49,24	47,96
Eiweiss, verhärtet, unauflöslich	51,0	58,50
Faserstoff	184,0	182,0
Schwefel	Spur	Spur
Moder	Spur	Spur
Moderartiger Färbestoff und Verlust	4,0	2,0
Gemeiner brauner Farbstoff, durch Thierkohle zerstörbar, und Verlust	995,12 4,88	986,74 13,26
	1000,00	1000,00

2000 Grane des lufttrocknen Krautes von:

	Cannabis sativa gaben 310 Gr. Asche deren Bestandtheile sind:	*Urtica dioica* gaben 276 Gr. Asche deren Bestandtheile sind:
Einfach kohlensaures Kali . .	73,0	53,50
Chlorkalium	4,50	2,25
Gyps	8,13	6,43
Schwefelsaures Kali	1,87	0,57
Kieselerde	27,0	29,50
Phosphorsaurer Kalk	26,30	31,50
Thonerde	5,0	6,75
Eisenoxyd	Spur	Spur
Kohlensaurer Kalk	155,20	142,29
Kupferoxyd	Spur	Spur
Kohlensaure Magnesia . . .	4,12	1,91
	305,32	274,70
Verlust	4,68	1,30
	310,00	276,00

Die Analyse legt eine grosse Uebereinstimmung beider Pflanzen in ihren festen Bestandtheilen an den Tag; während jedoch die *Cannabis* ein eigenthümliches ätherisches Oel enthält, hat an dessen Stelle die *Urtica* das Ammoniak. Aber weder in *Cannabis* noch in *Urtica* liess sich eine Spur einer organischen Basis, oder überhaupt eines narkotischen Princips, unter den fixen Bestandtheilen nachweisen.

Die Untersuchung des Samens von *Urtica dioica* ergab Folgendes:

Die Bestandtheile in 1000 Gr. des lufttrocknen Samens sind:

Wasser	70,0	Gummi	78,28
Eiweiss, auflöslich . .	51,50	Amylum	27,0
Harz, mit wenig Chlorophyll	2,50	Wachs	7,25
Aepfelsäure	4,58	Chlorophyll	38,0
Essigsaures Kali . . .	40,46	Phosphorsaurer Kalk .	11,75
Essigsaure Magnesia . .	Spur	Oxalsaurer Kalk . . .	39,64
Chlorkalium	Spur	Eiweiss, verhärtet . .	72,50
Farbestoff, gemeiner . .	1,75	Faserstoff	266,0
Gyps	Spur	Schwefel	Spur
Saurer äpfelsaurer Kalk .	88,09		991,55
Aepfelsaure Magnesia .	Spur	Gemeiner Farbstoff u. Verlust	8,30
Schleim	192,35		1000,00

2000 Grane des trocknen *Semen Urticae* gaben durch vollständige Calcination: 244 Grane Asche.

Deren Bestandtheile sind:

Einfach kohlensaures Kali	47,75	Thonerde	7,0
Chlorkalium	Spur	Eisenoxyd	Spur
Gyps	4,06	Kohlensaurer Kalk . .	110,23
Schwefelsaures Kali . .	Spur	Kupferoxyd	Spur
Kieselerde	33,0	Kohlensaure Magnesia .	Spur
Phosphorsaurer Kalk . .	37,25		239,29
		Verlust etc.	4,70
			244,00

(*Jahrb. f. prakt. Pharm.* 1840. *S.* 1—58.)

Marchand über Citronenäther (Aconit- und Itacon-Aether).

Dumas hat den Citronensäureäther $= C_{12} H_{10} O_{11} + 3 C_4 H_{10} O$ (52,3 C und 7,2 H) gefunden, Malaguti aber $= C_4 H_4 O_4 + C_4 H_{10} O$ (51,05 C, 7,29 H, 41,66 O). Es ist demnach wahrscheinlich, dass sich schon bei Aetherification der Citronensäure Zersetzungsprodukte derselben bilden und mit dem Aether verbinden. In der That hat der Verf. gefunden, dass sich dabei Aconitsäureäther bilden kann.

Er destillirte im Sandbade ein Gemenge von $\frac{1}{2}$ Pfund Citronensäure, $\frac{3}{4}$ Pfund Alkohol und $\frac{1}{4}$ Pfund concentrirter Schwefelsäure. Das Gemenge wurde ungefähr 4 Stunden lang destillirt, während die übergegange Flüss. immer wieder zurückgegossen wurde. Zuletzt ging fast nur noch Schwefeläther, mit wenig Alkohol vermischt, über, und die Masse hatte sich sehr dunkelbraun gefärbt. Durch Vermischen mit Wasser sonderte sich eine grosse Menge ziemlich stark gefärbten Aethers ab, welcher mit Wasser gewaschen wurde, bis er nicht mehr sauer reagirte. In Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und über Schwefelsäure unter der Luftpumpe vom Weingeiste befreit, stellte er eine gelbliche Flüssigkeit dar, welche dem gewöhnlichen Citronenäther sehr ähnlich war. Ihr Siedepunkt lag über 230°, und sie konnte ohne Zersetzung nicht destillirt werden; daher war es auch unmöglich, das spec. Gewicht des Dampfes zu bestimmen. In dem Hess'schen Apparat verbrannt, gab sie folgende Resultate:

C	56,03	56,23	8 =	611,48 =	56,28
H	7,02	6,90	12 =	74,87 =	6,89
O	—	—	4 =	400,00 =	36,83
				1086,35	100,00

Sie war also ohne Zweifel Aconitsäure-Aether.

Der wahre Citronenäther ist ohne Zweifel der, welchen Malaguti zuerst untersucht hat und der durch die Formel $C_4 H_4 O_4 + C_4 H_{10} O_1$ ausgedrückt wird. Der zweite Aether würde der von Dumas sein, welcher die Formel $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 C_4 H_{10} O_1$ repräsentirt. Der dritte würde der eben angeführte sein.

Wahrscheinlich ist es, dass sich alle diese drei Aetherarten nach einander bilden können und dass die letzterwähnte noch nicht das letzte Produkt der Reaction ist; es gelang wenigstens, durch noch länger fortgesetzte Destillation einen Aether von anderer Zusammensetzung zu erhalten, welcher sich am meisten dem Brenzcitronenäther von Malaguti (Itaconsäureäther Crassos) nähert.

C	57,78	9 =	687,915	58,53
H	7,27	14 —	87,356	7,43
O	—	4 =	400,000	34,04
			1175,271	100,00

(J. f. pr. Ch. XX. S. 318—322.)

Ueber *Cannabis indica* (*Indian hemp*, *Gunjah*), von O'Shaugnessy.

Der indische Hanf ist unserer *Cannabis sativa* botanisch so ähnlich, dass beide nicht getrennt werden können. Dass daher der indische sich durch eine mit starken narkotischen Kräften begabte harzige Substanz von dem unsrigen unterscheidet, ist wohl allein den climatischen Verhältnissen zuzuschreiben.

An warmen Orten und zu gewissen Jahreszeiten schwitzen nämlich die Blätter, jungen Stengel und Blüthen des indischen Hanfs eine harzige, eintrocknende Substanz aus, welche in Massen das Churrus von Nepal und Hindostan darstellt. Dieses Harz ist in Alkohol, Aether und Oelen leicht, in Alkalien zum Theil, in Säuren gar nicht löslich, im reinen Zustande grauschwarz, bei 90° F. noch hart, in höhern Temperaturen erweichend und schmelzend, von angenehmem, narkotischem Geruch, leicht erwärmendem, bitterlichscharfem Geschmack. — Die getrockneten, von dieser Substanz nicht befreiten Pflanzen nennt man Gunjah, sie geben etwa 20 p. c. eines aus Churrusharz und Chlorophyll bestehenden alkoholischen Extracts. Bei Destillation mit Wasser geben sie ein sehr wirksames, narkotisch riechendes Destillat und Spuren von äth. Oele.

Man bedient sich des Gunjah theils zum Rauchen, wobei dasselbe mit ein wenig Tabak und einigen Tropfen Wasser angeknetet und dann zwischen

zwei Schichten reinem Tabak in die Pfeife gestopft wird, oder auch zu Bereitung eines berauschenden Getränks (Sidhee, Subjee, Bang.) Man wäscht zu dem Ende 540 Gran des Krautes mit kaltem Wasser ab, pulverisirt es, mischt schwarzen Pfeffer, Gurken- und Melonensamen und Zucker hinzu, und übergiesst das Gemenge mit $\frac{1}{2}$ Pinte Milch und ebenso viel Wasser. Diese Quantität ist hinreichend, eine daran gewöhnte Person in einer halben Stunde zu berauschen. Neulinge haben an der Hälfte genug. Der dadurch erzeugte Rausch ist mehr fröhlicher Natur, mit Lust zum Singen, Tanzen, Essen und zu Befriedigung der Geschlechtslust verbunden. Nach etwa drei Stunden tritt Schlaf ein. Weder Ekel noch Erbrechen ist dabei, auch lässt der Rausch keine sehr bemerkbaren Folgen zurück. — Bei Versuchen an Thieren fand man, dass alle Fleischfresser (Vögel und Säugthiere) ohne Ausnahme ebenfalls berauscht, Gras- und Körnerfresser aber fast gar nicht afficirt wurden. Schmerzen oder Convulsionen wurden in keinem Falle beobachtet.

Der Verf. stellte deshalb therapeutische Versuche an und bediente sich dazu theils des durch kochenden Alkohol aus den harzreichsten Spitzen des Gunjah bereiteten Extracts von Pillenconsistenz, theils der durch Auflösung von 3 Gran dieses Extracts in 1 Drachme Weingeist bereiteten Tinctur. Er gab in der Cholera halbstündig 10 Tropfen, im Tetanus halbstündig 1 Drachme der Tinctur, in der Wasserscheu das Extract für sich in Pillen geformt zu 10—20 Gran *pro dosi*, in Rheumatismus das Extract zu $\frac{1}{2}$ Gr. In keinem Falle der Anwendung wurde Delirium, Kopfweh oder nachtheilige Einwirkung auf den Magen, dagegen stets grosse Heiterkeit des Geistes beobachtet. Sehr gute Wirkungen that das Mittel im Rheumatismus (acuten und chronischen), wo es die Schmerzen schnell linderte, und im Tetanus, auch in gelinden Fällen der Cholera wurden Effekte beobachtet, die zu Erwartungen berechtigten; in einem Falle von Wasserscheu wurden dadurch zwar eine sehr grosse Erleichterung der Anfälle und dieselbe Ruhe und Heiterkeit des Geistes wie in andern Fällen bewirkt, aber der Tod, welcher im Sopor ohne Krampfanfall erfolgte, konnte nicht abgewendet werden. (*The british and foreign medical Review* 1840. *July p.* 225—228.)

Ueber Mutterkornöl, von Sam. Wright.

Wenn man fein pulverisirtes Mutterkorn in einer Retorte erhitzt, so destillirt ein dickes Oel über von widerlichem Geruche, bitter scharfem Geschmacke und hellbrauner bis schwarzer Farbe. Dies ist offenbar dasselbe empyreumatische Produkt, welches Vauquelin beschrieb und dessen Eigen-

schaften nach dem angewendeten Hitzegrade verschieden sind. — Presst man das Mutterkorn zwischen zwei auf 100° erwärmten Platten, so erhält man ein helleres, weniger unangenehm riechendes Oel. — Digerirt man Mutterkorn mit Kalilauge, bis eine vollständige Verseifung statt gefunden hat, verdünnt die Lösung mit Wasser, neutralisirt sie mit Schwefelsäure und destillirt im Chlorcalciumbade, so erhält man ein weisses, fettiges, geschmackloses Produkt. Alkohol zieht ein mit Osmazom und Farbstoff verunreinigtes Oel aus dem Mutterkorn. — Das beste Produkt erhält man, wenn Mutterkorn mit Aether im Verdrängungsapparate behandelt und der Aether verdunstet wird. Es besteht dann meist aus einer farblosen und einer gefärbten Schicht; die Grösse der letztern und die Tiefe der Färbung hängt vom Alter des Mutterkorns ab. Der Geschmack ist ölig, wenig scharf, der Geruch dem Mutterkorn ähnlich, aber angenehmer, wird nicht durch Essigsäure verstärkt oder durch blanke Metallplatten vernichtet. In der Hitze wird das Oel schnell schwarz und empyreumatisch, verflüchtigt sich vollständig, ist aber nach dem Erkalten dick und harzig. An der Luft wird es bei mässiger Wärme allmälig röthlichbraun, behält aber Geruch und Geschmack. Mengt man das farblose Oel mit etwas Mehl und freier Phosphorsäure und stellt es ans Licht, so nimmt es ganz die Farbe des Mutterkorns an. Das Mutterkornöl ist leichter als Wasser; letzteres wird beim Schütteln mit dem Oele trübe und riechend. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w. löst sich das Oel völlig auf und wird durch Wasser zum Theil wieder abgeschieden. Es löst sich in allen ätherischen, mehrern fetten Oelen, in Kreosot, Alkalien, Ammoniak. Mit den letztern giebt es durch Säuren zersetzbare Seifen. Verd. Mineralsäuren wirken wenig auf das Oel, concentrirte schwärzen es. In verschlossenen Gefässen und im Dunkeln bleibt es jahrelang wirksam.

Nach Versuchen besitzt dieses Oel die ganze therapeutische Wirksamkeit des Mutterkorns selbst. Man giebt es zu 20—50 Tropfen *pro dosi* in kaltem Wasser oder Thee, auch verdünntem Branntwein. Aeusserlich wirkt es zwar kaum röthend auf die Haut, wurde aber doch gegen locale Rheumatismen sehr wirksam gefunden. *(Edinb. med. and surg. Journ. CXLIV. p.* 51—62.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung von Aepfelsäure, von Bley. Bei Bereitung der Aepfelsäure aus dem Safte der Vogelbeeren nach der Vorschrift von Trommsdorff durch Zersetzen des filtrirten Saftes mittels Bleizucker, eine unzureichende Menge verdünnter Schwefelsäure, Filtration, Abscheidung des Bleigehalts durch Schwefelwasserstoff, Filtriren, Aufkochen mit Kohlenpulver und behutsames Abdunsten erhielt Bley eine noch gelbbraun gefärbte syrupsdicke Flüssigkeit, welche nicht zur Krystallisation zu bringen war. Sie wurde

deshalb noch mit gereinigter Thierkohle digerirt und so nach vorgängiger Filtration als gelbliche Krystalle erhalten, welche auch durch Auflösen und abermalige Behandlung mit thierischer Kohle nicht ganz entfärbt werden konnten. Man versuchte die Entfärbung durch Digestion der Lösung mit einigen Granen chlorsauren Kali's zu bewirken, wobei ein brauner N. erhalten wurde, während die Flüss. ungefärbt erschien und eben solche Krystalle gab. Zuletzt blieb abermals eine braune dicke Flüss. zurück, welche weder weiter entfärbt noch krystallisirt werden konnte. *(Arch. der Pharm. XXII. S.* 66.)

Nachweisung von Schwefel in Pflanzen. Hansmann empfiehlt folgendes Verfahren: Man glüht den zu untersuchenden Pflanzentheil in einer etwa drei Zoll langen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre über der Weingeistlampe so lange, als noch gasartige Produkte daraus hervorgehen, und lässt die sich entwickelnden Gasarten an Papier treten, welches mit Bleiessig benetzt ist und den offnen Theil der Röhre locker verschliesst. Man hat sich dabei vorzusehen, dass nicht das brenzliche Oel das Papier beschmutze. Wenn sich auch nur kleine Mengen Schwefel im geprüften Pflanzentheile finden, wird sich doch das Papier mit dem eigenthümlichen metallartigen Glanze bräunen. Nach dieser Methode, die immer mit Nutzen neben den anderen anzuwenden sein wird, konnte in zwei Senfkörnern und in fünf Gran Angusturarinde und Angelikawurzel der Schwefel nachgewiesen werden. Ausserdem liess sich noch Schwefel in vielen Pflanzentheilen auf diese Art nachweisen, deren Analysen früher weder Schwefel noch schwefels. Salze ergeben haben, z. B. *cort. Chinae reg.*, *cort. cascarill.*, *cort. cinnam.*, *cort. hippocast.*, *cort. querc.*, *lich. island.*, *lign. guaj.*, *rad. arnic.*, *rad. calami*, *rad. curc.*, *rad. irid. flor.*, *rad. onon. arv.*, *ramalina fraxinea.* *(Arch. der Pharm. XXIII. S.* 34—35.)

Grünes Eisencyanür $Fe\,Cy_2 + Fe_2\,Cy_6 + 4\,H_2O$ entsteht bekanntlich nach Pelouze unter Entwicklung von Cyanchlorür und Blausäure, wenn man Cyaneisenkalium mit Chlorgas behandelt. Wenn man aber nach Jonas unterchlorige Säure in eine Auflösung von Kaliumeisencyanür in Uebermaass leitet, bis diese Auflösung dunkelgelb ins Grünliche übergehend gefärbt erscheint, so bemerkt man keine Entwicklung von Cyanchlorür und Blausäure. Die Flüssigkeit und die aus dieser zu gewinnenden Krystalle, welche blassrothgelb von Farbe und dem Gmelin'schen Ferridcyankalium ähnlich sehen, geben mit allen Eisenoxydsalzen in conc. Auflösung einen schönen beständigen grünen Niederschlag, welcher von kochender Salzsäure nicht verändert wird. Eisenoxydulsalze werden jedoch von diesem Salze blau niedergeschlagen. Dies grüne Cyanür lässt sich auf Wolle und Baumwollenzeuge anheften, wird jedoch durch Waschen mit Seife blau. *(Arch. der Pharm. XXIII. S* 33.)

Analyse der *rad. Levistici*, von Riegel. In 2000 Th. der Wurzel fand der Verf.: 4 eines gelben, erst süsslich, dann brennend schmeckenden äth. Oels, 3 fettes Oel mit Harz, 24 Zucker mit etwas Extractivstoff, 768 eigenthümlichen, süssen, dem Glycyrrhizin ähnlichen Stoff mit Gummi und pflanzens. Kalksalzen, 57 Stärke und Gummi, 28 Bassorin, 30 braunen Balsam, 108 Zucker mit Harz, 172 Pflanzengallert, Stärke und Farbstoff, 450 Pflanzenfaser, 356 Wasser und Verlust. *(Jahr. für prakt. Pharm.* 1840. *S.* 58—64.)

Die Hirnsubstanz ist kürzlich auch von FRÉMY untersucht worden, der darin neben schwefelhaltigem Eiweiss und Cholesterin nur die Verbindungen zweier neuen fetten Säuren mit Natron gefunden haben will. (*J. de Pharm.* 1840. *Févr. p.* 115.)

Einwirkung des Chlors und Aetzkalis auf äth. Senföl und Meerrettigöl. Lässt man nach BOUTRON und FRÉMY vorsichtig Chlor in eine mit Senföl gefüllte tubulirte Retorte streichen, so erhält man sehr feste, seidenartige, flüchtige, in Wasser und Aether unlösliche, in Alkohol sehr leichtlösliche Krystalle. Dieselben färben sich an der Luft, werden von Aetzkali verharzt, von Chlorüberschuss zersetzt und in eine zähe unkrystallisirbare Flüss. verwandelt. — Aetzkali in Stücken wirkt sehr energisch auf Senföl. Bei gelinder Erwärmung entwickelt sich Wasserstoffgas und man erhält ein in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches, auf Wasser schwimmendes öliges Kalisalz einer neuen Säure. — Meerrettigöl bildet sich, wenn man alkoholisches Meerrettigdecoct mit dem Emulsin des weissen Senfs behandelt. Im unzerschnittnen Zustande hat Meerrettig keinen Geruch. (*J. de Pharm.* 1840. *Févr. p.* 112.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Anzeige für Botaniker und Freunde der Botanik.

Von

Dr. W. L. Petermann, das Pflanzenreich in vollständigen Beschreibungen dargestellt, nach dem natürlichen Systeme geordnet und in naturgetreuen Abbildungen gezeichnet, vollständig 30 und etliche Lieferungen. Subscriptions-Preis für die Lieferung 16 ggr.

ist so eben die 16. und 17. Lieferung (Bog. 39—42 und Taf. 85—96) erschienen und sind bis dahin 81 Familien und 700 Pflanzen beschrieben, und davon 523 Pflanzen auf Taf. 11—96 abgebildet, auch ist jede dieser Pflanzen durch besondere Abbildungen der wichtigsten Theile noch weiter veranschaulicht und erläutert. Ausserdem sind noch 426 erläuternde Abbildungen der Pflanzentheile auf Taf. 1—10 dem Werke vorangeschickt und mit dem nöthigen Text versehen.

Fernere Subscriptionen auf dieses vollständige und sorgfältig bearbeitete, für Pharmaceuten höchst wichtige botanische Werk werden noch durch alle Buchhandlungen angenommen, durch welche auch Exemplare zur Besichtigung zu bekommen sind.

Leipzig, im August 1840.

Eduard Eisenach.

An die Mitglieder des norddeutschen Apotheker-Vereins.

In Auftrag ladet Endesunterzeichneter die Ehren-, ausserordentlichen und wirklichen Mitglieder des Vereins hierdurch nochmals zu der den 8ten und 9ten September d. J. in Leipzig stattfindenden General-Versammlung und Stiftungsfeier freundlichst ein. Die Mitglieder, welche die Versammlung besuchen können und wollen, werden ersucht, es ihren Kreisdirectoren anzuzeigen, und diese werden gebeten, es bis zum Schluss d. M. Herrn Apotheker und Kreisdirector Rohde in Leipzig mitzutheilen. Eine gleiche Bitte ergeht an alle die, welche Vorträge zu halten beabsichtigen oder die zu veranstaltende Ausstellung von pharmaceutischen Sehenswürdigkeiten bereichern können. — Alle, die nach Leipzig kommen, bitte ich, sich sofort zu Herrn Apotheker Rohde zu bemühen, daselbst sich zu melden und die Eintrittskarte zur Versammlung in Empfang zu nehmen.

Dresden, den 4. August 1840.

Dr. Friedrich Meurer,
Vice-Director des norddeutschen Apotheker-Vereins.

Das pharmaceutische Institut in Bonn

empfiehlt der Unterzeichnete der fortwährenden regen Theilnahme beim Beginne eines neuen Wintersemesters.

Dr. Clamor Marquart.

Hoffmann & Eberhardt

in

Berlin

Jägerstrasse No. 42, *Ecke der Oberwallstrasse*

empfehlen hierdurch ihr vollständig assortirtes Magazin:

pharmaceutischer, chemischer und physikalischer Geräthschaften und Apparate; meteorologischer, mineralogischer, geognostischer, mathematischer, optischer u. medicinisch-chirurgischer Instrumente.

Sie übernehmen die vollständige Einrichtung und Erneuerung von Apotheken, von Laboratorien und physikalischen Cabinetten für Gymnasien, Real- und Gewerbeschulen und ähnlicher Institute. Ein genaues, 84 Seiten haltendes, Preisverzeichniss über sämmtliche Verkaufsartikel, die sie nur in der grössten Vollkommenheit anfertigen lassen, ist von ihnen unentgeldlich in Empfang zu nehmen. Sie werden darauf bedacht sein, jeden Auftrag, durch die sorgfältigste Ausführung und stets im Interesse der resp. Herren Besteller zu realisiren.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

22. August 1840. № 34.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Verhalten des Acetons zu Kalihydrat und Kalium, von Löwig und Weidmann. — Essigs. Holzäther, Mesiten, Xylit, Mesit, Xylitnaphtha, Xylitöl, Xylitharz und Methol, von Weidmann und Schweizer.

Kl. Mitth. Kreosot gegen Verbrennungen. — Bildung von Ameisensäure aus Weinsäure. — Flüssigkeit aus einer Ranula. — Löslichkeit des Schwefelkupfers in mehreren Schwefelsalzen.

Ueber das Verhalten des Acetons zu Kalihydrat und Kalium, von Loewig und Weidmann.

Aus den folgenden Versuchen scheint sich zu ergeben, dass man das Aceton nicht als einen Alkohol betrachten könne.

Wird fein zerriebnes Kalihydrat mit wasserfreiem Aceton zusammengebracht, so findet eine heftige Einwirkung statt. Die Mischung erwärmt sich stark und nimmt im Anfange eine hellgelbe Farbe an. Bleibt dieselbe einige Tage stehen, so quillt das Kalihydrat auf, ohne jedoch ein krystallinisches Salz zu bilden, und die Mischung wird zuletzt ganz dunkelbraun. Gasentwicklung wird nicht beobachtet. Um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden, wurde der Apparat kalt gehalten und das Kalihydrat nur nach und nach hinzugefügt. Die Menge des Kalihydrats betrug ungefähr das Doppelte des angewandten Acetons, so dass alle Theile des letzteren von ersterem umgeben waren. Dies ist nothwendig, wenn die Zersetzung des Acetons so weit als möglich vor sich gehen soll, weil das Kalihydrat im Aceton unlöslich ist. Nachdem das Kalihydrat vollständig eingetragen war, wurde die Mischung 6 bis 8 Tage stehen gelassen und dann mit Wasser vermischt. Es sammelte sich auf der Oberfläche der wässrigen alkalischen Lösung eine braune ölige Flüssigkeit an, welche von der ersten getrennt wurde.

Die ölige Flüssigkeit wurde mehrere Male mit Wasser geschüttelt, um das noch vorhandene unzersetzt gebliebene Aceton zu entfernen. Hierauf

wurde sie so oft mit Wasser destillirt, bis mit demselben nichts mehr überging. Diese Operation muss sehr oft wiederholt werden, weil der Siedpunkt des flüchtigen Oels, welches mit dem Wasser übergeht, sehr hoch liegt. Im Rückstande bleibt ein harziger Körper. Das mit dem Wasser übergegangene flüchtige Oel wurde einige Tage auf Chlorcalcium gestellt und dann einer fractionirten Destillation unterworfen. Der Siedpunkt stieg sogleich über 200° und blieb sich ziemlich constant. Das Destillat wurde in drei Portionen aufgefangen. Es wurde das nicht destillirte Oel, wie es durch Abgiessen vom Chlorcalcium erhalten wurde, so wie die mittlere Portion des destillirten Oels mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali, welches im hinteren Theile der Röhre angebracht war, verbrannt und folgende Resultate erhalten:

C	80,28	81,32	12	81,22
H	10,38	10,19	18	9,94
O	9,34	8,47	1	8,84
	100,00	100,00		100,00

Auch die übrigen Eigenschaften, wie Geruch, Geschmack, Siedpunkt, Löslichkeit in Weingeist und Aether etc., kamen vollkommen mit dem Xylitöl überein, so dass an der Identität beider nicht gezweifelt werden kann.

Das Harz, welches bei der Destillation des rohen Oels, wie es durch Vermischen mit Wasser abgeschieden wird, erhalten wurde, wurde in Weingeist gelöst und die weingeistige Lösung im Wasserbade verdunstet. Die Analyse des trocknen Harzes gab folgende Resultate:

C	79,48	8	79,22
H	9,64	12	9,52
O	10,87	1	11,26
	100,00		100,00

Dasselbe besitzt eine rothbraune Farbe, wird zwischen 15° bis 20° weich und zähe, und ist bei niedriger Temperatur spröde und unlöslich in Kalilösung. Alle diese Eigenschaften, so wie die Zusammensetzung, stimmen vollständig mit dem Xylitharz überein.

Die wässrige Lösung, von welcher das Oel getrennt worden, war stark alkalisch und gelb gefärbt. Sie wurde mit Schwefelsäure übersättigt, dabei entfärbte sie sich, während Spuren eines braunen Harzes abgeschieden wurden. Die mit Schwefelsäure übersättigte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade einer Destillation unterworfen. Dieselbe gerieth schon weit unter 100° ins Kochen und es destillirte eine stark riechende Flüssigkeit über, welche sich ganz wie Aceton verhielt. Dieses Destillat wurde mehrere Tage auf Chlorcalcium gestellt und dann so lange auf dem Wasserbade destillirt, bis bei 100° nichts mehr überging. Das Destillat, welches erhalten wurde, war,

wie eine Analyse zeigte, reines Aceton. Das Chlorcalcium, von dem das Aceton abdestillirt war, wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade destillirt. Es ging wieder eine geistige Flüssigkeit über, welche Chlorcalcium vollständig löste, ohne damit aufzuschwellen. Diese Flüssigkeit wurde zwei Mal über ein wenig Chlorcalcium destillirt und dann der Analyse unterworfen.

C	42,56
H	12,86
O	44,58
	100,00

Der Geruch dieser Substanz glich ganz dem des Holzgeistes. Obgleich die Analyse nicht ganz mit der Zusammensetzung des Holzgeistes übereinstimmt, so glauben die Verf. dennoch, dass die untersuchte Flüssigkeit grossentheils aus Holzgeist bestand, dem etwas Aceton beigemischt war. Dafür spricht namentlich das Verhalten zum Chlorcalcium.

Nachdem das Aceton und der Holzgeist von der mit Schwefelsäure übersättigten Flüssigkeit auf dem Wasserbade abdestillirt worden waren, wurde die Destillation auf freiem Feuer fortgesetzt. Es ging ein schwach saures W. über, welches etwas Essigsäure aufgelöst enthielt. Nach Entfernung aller Essigsäure wurde der Rückstand mit kohlensaurem Kali gesättigt, eingedampft und mit Weingeist ausgezogen. Dasselbe löste nur Spuren eines gelben Stoffes auf. Der in Weingeist unlösliche Theil war frei von organischen Materien.

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, dass die Produkte, welche durch Einwirkung des Kalihydrats auf Aceton gebildet werden, folgende sind: Holzgeist, Essigsäure, Xylitöl und Xylitharz.

Wie beim Xylit kann auch beim Aceton angenommen werden, dass zuerst Acetyloxyd $C_4\ H_6\ O_{\frac{1}{2}}$ gebildet werde, welches sich erst später in Xylitharz umsetze. Das Xylitöl entsteht durch Reduction des Harzes mittels einer noch vorhandenen Menge Acetons.

Kalium wirkt äusserst lebhaft auf Aceton ein. Wird viel Kalium auf einmal zu demselben gesetzt, so findet jedesmal Entzündung statt und kurz vorher wird eine rasche Gasentwicklung beobachtet. Dabei wird Kohle abgeschieden, überhaupt eine gänzliche Zerstörung bewirkt. Bringt man hingegen stets nur kleine Mengen von Kalium zum Aceton, wartet man mit der weiteren Hinzufügung stets den Zeitpunkt ab, wo das früher zugesetzte verschwunden, und hält man den Apparat kalt, so geht die Einwirkung ruhig von statten, die Flüssigkeit geräth in langsames Kochen, und es entwickelt sich dann keine Blase eines permanenten Gases. Hiervon überzeugt man sich sehr leicht, wenn das Aceton in eine mit Quecksilber gefüllte Röhre gebracht wird und dann die Kaliumkugeln durch das Quecksilber zu

dem Aceton gelangen. Ist Alles wieder gehörig abgekühlt, so hat das Quecksilber seinen Stand nicht im geringsten verändert. In dieser Beziehung kommt die Einwirkung des Kaliums auf Aceton mit der auf Xylit überein. Der Unterschied besteht aber darin, dass beim Xylit bei der ersten Einwirkung ein blendend weisses Salz gallertartig abgeschieden wird; beim Aceton hingegen wird eine solche salzartige Verbindung nicht beobachtet. Der Körper, der sich anfangs in Gestalt eines bräunlichen Pulvers abscheidet, ist stark alkalisch und löst sich sehr bald wieder auf.

Die durch die Einwirkung des Kaliums auf das Aceton erhaltene Masse lieferte beim Vermischen mit Wasser zwei Schichten, eine ölige und eine wässrige, ganz so wie bei der Einwirkung des Kalihydrats angegeben worden ist. Die ölige Schicht wurde auf gleiche Weise wie die durch Kalihydrat erhaltene behandelt, und bestand wie diese aus Xylitöl und Xylitharz.

Die alkalische wässrige Lösung war roth gefärbt. Beim Uebersättigen mit Schwefelsäure fielen einige Flocken eines sauren Harzes zu Boden. Bei der Destillation wurde anfangs ein geistiges und später ein schwach saures Destillat erhalten. Das letztere enthielt ein wenig Essigsäure, das erstere unzersetztes Aceton und ohne Zweifel Holzgeist. Der Rückstand enthielt kaum noch Spuren von organischen Stoffen. Bei der Einwirkung des Kaliums auf Aceton werden also genau dieselben Produkte erhalten, wie bei der Einwirkung des Kalihydrats.

Wird von der Formel des Acetons 1 At. Holzäther abgezogen, so bleibt $C_4 H_6 O$ übrig. Dies entspricht dem Acetyloxyd. Demnach könnte das Aceton angesehen werden als eine Verbindung von Acetyloxyd mit Holzäther. Die gleiche Zusammensetzung hat auch der Mesit. Aceton und Mesit sind demnach, könnte man folgern, dieselben Substanzen. Dagegen aber lässt sich einwenden: Aceton mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, Mesit schwimmt auf Wasser und löst sich in demselben nur in geringer Menge auf; Aceton siedet bei 55°, Mesit erst bei 71°; das specifische Gewicht des Acetongases ist nach Dumas 2,023, das des Mesitgases beträgt 2,85. Wird daher im Acetongas eine vierfache Verdichtung der Bestandtheile angenommen, so findet beim Mesitgas nur eine dreifache statt. Ferner entsteht bei der Einwirkung des Kalihydrats auf Mesit, neben Xylit und Xylitharz, stets noch Xylitnaphtha. Beim Aceton wird jedoch keine Spur des letzteren gebildet. Da jedoch Xylitnaphtha ebenfalls in Xylitöl und Xylitharz übergeht, so könnte angenommen werden, dass bei der grossen Menge Kalihydrat, welche wir auf Aceton einwirken liessen, die Xylitnaphtha wohl anfangs gebildet, aber dann wieder zersetzt wurde. Die Einwendung gilt aber nicht für das Kalium; dieses giebt beim Mesit stets Naphtha, aber beim Aceton entsteht sie nicht.

Diese wenigen Vergleichungen zeigen zur Genüge, dass Mesit und Aceton zwei gänzlich verschiedene Verbindungen sind; sie sind nicht einmal isomer, in dem Sinne wie Weinsäure und Traubensäure.

Aus den Untersuchungen von KANE geht hervor, dass durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Aceton in der Kälte Mesityloxyd (C_6 H_{10} O) gebildet wird, und die Bildung dieser Substanz bestimmt vermuthlich KANE, das Aceton als eine dem Weingeist analoge Verbindung zu betrachten. Die Produkte also, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure gebildet werden, sind gänzlich verschieden von denen, welche durch Einwirkung des Kali's erhalten werden. Ganz anders verhält es sich bei Xylit, Mesiten etc. Diese Stoffe liefern bei Behandlung mit Schwefelsäurehydrat ganz genau dieselben Produkte, wie bei der Behandlung mit Kalihydrat. In beiden Fällen wird Holzäther abgeschieden, und bei Anwendung der Schwefelsäure immer Holzätherschwefelsäure gebildet. Eben so verhält sich der essigsaure Holzäther; dieser liefert mit Schwefelsäurehydrat Holzätherschwefelsäure und Essigsäure, und durch Behandlung mit Kalihydrat essigsaures Kali und Holzgeist. So lange man aber keinen Anstand nimmt, den letzteren als aus Essigsäure und Holzäther zusammengesetzt zu betrachten, kann man auch nicht die unteracetylige Säure und den Holzäther im Xylit bezweifeln. Der Umstand, dass durch Einwirkung des Kaliums auf Mesit Xylitnaphtha gebildet wird, ist beweisend für das Vorhandensein des Holzäthers in demselben, und gerade die Nichtbildung dieser Substanz beim Aceton zeigt die Abwesenheit des Holzäthers in demselben, denn an der Bildung des Xylitöls und Xylitharzes nimmt der Holzäther keinen Theil.

Aber eben so wenig wie das Aceton aus Acetyloxyd und Holzäther besteht, besteht dasselbe, wie das Verhalten zu Kalium und seine Bildungsweise beweisen, aus Wasser und Mesityloxyd. Mit demselben Rechte, mit dem man annimmt, dass das Kali eine Umsetzung der Bestandtheile im Aceton veranlasst, muss man auch annehmen, dass die Schwefelsäure die Bestandtheile auf eine andere Weise vereinigt. Auch ist nicht zu übersehen, dass eine Analogie zwischen den Verbindungen, welche, nach KANE, durch Einwirkung von Säure auf Aceton gebildet werden, und denen, welche aus Weingeist und Holzgeist entstehen, eigentlich gar nicht stattfindet. Die Mesitylschwefelsäure enthält nur 1 At. Schwefelsäure auf 1 At. Mesityloxyd, und sättigt nur 1 At. Basis. Das Kalksalz besteht aus C_6 H_{10} O + CaO + SO_3. Das Mesityloxyd vertritt also nicht die Stelle einer Basis, wie bei der Aetherschwefelsäure. Der doppelt-mesitylschwefelsaure Kalk ist C_6 H_{10} O + 2 CaO + 2 SO_3 + Aq. Wird Chlormesityl mit Kalihydrat behandelt, so entsteht kein Aceton, überhaupt kann aus sämmtlichen Verbindungen des Mesityls kein Aceton mehr gewonnen werden. Ferner

hat KANE keine einzige Verbindung des Mesityloxyds mit organischen Säuren hervorgebracht. *(P. A. L. S.* 299 — 312.)

Ueber essigs. Holzäther, Mesiten, Xylit, Mesit, Xylitnaphtha, Xylitöl, Xylitharz und Methol, von WEIDMANN und SCHWEIZER.

Vorliegende Abhandlung trägt besonders das Verhalten der genannten Stoffe zu Alkalien und zu Schwefelsäure nach, und bestätigt dadurch die in der frühern Abhandlung ausgesprochenen Ansichten über die Zusammensetzung und Natur derselben.

Essigsaurer Holzäther. Kalium wirkt ziemlich lebhaft unter Wärmeentwicklung auf essigsauren Holzäther ein, so dass man im Anfange das Gefäss abkühlen muss. Es findet dabei keine Gasentwicklung statt, hingegen scheidet sich sogleich ein weisses Salz in Flocken aus, und gegen das Ende der Einwirkung bräunt sich die Masse ein wenig. Nachdem man auf diese Weise die Zersetzung so weit als möglich fortgesetzt hatte, destillirte man das Ganze auf dem Wasserbade. Das geistige Destillat war, seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung zufolge, unzersetzter essigsaurer Holzäther.

Der Rückstand wurde mit Wasser übergossen, wobei er sich löste und sich nur eine geringe Menge von Harz abschied, und wieder auf dem Wasserbade destillirt, das Destillat mit Chlorcalcium zusammengestellt und dann abermals auf dem Wasserbade der Destillation unterworfen. Was hierbei überging, war ein Gemenge von essigsaurem Holzäther mit Holzgeist.

Nachdem man das rückständige Chlorcalcium mit einigen Tropfen W. übergossen hatte, wurde es wieder auf dem Wasserbade destillirt und dabei ein geistiges Destillat erhalten, das in seinen Eigenschaften ganz mit Holzgeist übereinkam.

Nachdem die durch Einwirkung von Kalium auf essigsauren Holzäther erhaltene Masse auf die angeführte Weise behandelt worden war, wurde die etwas braun gefärbte alkalische Lösung in mehrere Theile getheilt und damit folgende Versuche vorgenommen: Eine kleine Menge von der Lösung absorbirte in einer graduirten Glasröhre, die mit Quecksilber gesperrt war, eine merkbare Menge von Sauerstoff. Eine andere Quantität wurde mit etwas Essigsäure übersättigt und dann mit salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, wobei sogleich eine sehr starke Reduction erfolgte. Ein dritter Theil wurde mit Schwefelsäure übersättigt und der Destillation unterworfen. Dabei erhielt man [illegible] auf dem einige Oeltropfen schwammen. Dasselbe [illegible] und die Lösung nach der Filtration

abgedampft. Es blieb dabei ein etwas gelblich gefärbtes Salz zurück, welches in seinen Eigenschaften mit dem essigsauren Baryt übereinstimmte. Eine neue Quantität der alkalischen Lösung wurde, nachdem sie durch Filtriren von der geringen Menge des indifferenten Harzes getrennt worden war, mit Salpetersäure übersättigt, wobei sich höchst wenig eines sauren Harzes abschied. Aus der von demselben abfiltrirten Flüssigkeit wurde alsdann durch essigsaures Bleioxyd und Ammoniak ein gelblicher Niederschlag erhalten, aus dem Schwefelwasserstoff eine unbedeutende Menge einer sauren in Wasser löslichen Substanz abschied, welche sich auch bei der Einwirkung von Kalium auf Xylit bildet.

Das Kalium entzieht also der Essigsäure in dem essigsauren Holzäther eine gewisse Quantität Sauerstoff, dadurch entsteht Kali, das sich mit der niedrigeren Oxydationsstufe des Acetyls (wahrscheinlich unteracetyliger Säure) und vielleicht auch mit dem Holzäther verbindet.

Wird essigsaurer Holzäther mit Schwefelsäure zusammengebracht, so vermischen sich beide Stoffe unter schwacher Erwärmung und dabei färbt sich das Gemenge kaum gelblich. Es beginnt gleich anfangs eine Zersetzung des essigsauren Holzäthers; nach einigen Tagen ist derselbe vollständig zersetzt, Wasser scheidet aus dem Gemische nichts mehr ab und der Geruch des Aethers ist völlig verschwunden, hingegen besitzt das Gemenge den Geruch einer starken Essigsäure. Durch Sättigung einer solchen mit W. verdünnten Mischung mit Kalk, Trennung der Lösung vom Gyps und Abdampfen derselben wurde ein Gemenge von essigsaurem und holzätherschwefelsaurem Kalk erhalten, welcher letztere, nach der Trennung vom grössten Theile des essigsauren Kalks durch Krystallisation und Weingeist, an der Eigenschaft erkannt werden konnte, in höherer Temperatur sich in schwefels. Kalk, schwefels. Holzäther, welcher durch seinen eigenthümlichen Geruch ausgezeichnet ist, und schweflige Säure zu zersetzen. Eine andere Mischung lieferte nach dem Verdünnen mit Wasser bei der Destillation eine grosse Menge reiner Essigsäure. Verschiedene Versuche, welche vorgenommen wurden, die Bildung von anderen Stoffen nachzuweisen, gaben ein negatives Resultat. Bei Destillation mit Schwefelsäure giebt essigs. Holzäther Essigsäure, schweflige Säure und Kohlenrückstand.

Mesiten. Wenn man wasserfreien Xylit mit gleichen Theilen Schwefelsäure destillirt, erhält man sehr wenig Mesiten, sondern fast blos Methol. Wendet man hingegen Xylit an, der eine gewisse Quantität Wasser enthält, oder eine etwas wasserhaltige Schwefelsäure, so bekommt man eine ziemlich beträchtliche Menge von Mesiten. Der Grund hiervon liegt ohne Zweifel darin, dass bei der Vermischung des wasserfreien Xylits mit concentrirter Schwefelsäure jener gleich im Anfang grösstentheils in Holzätherschwefelsäure

verwandelt wird, aus der dann bei der weiteren Einwirkung kein Mesiten mehr entstehen kann.

Wie früher schon angegeben, schwillt Mesiten mit Kali zu einer gallertartigen Masse an, die sich nach einiger Zeit bei Ueberschuss von Kali braun färbt. Beim Uebergiessen der gelben Masse mit Wasser schied sich auf der Oberfläche ein braunes Oel aus, welches, mit Wasser destillirt, zuerst ein Gemenge von Mesit mit Xylitnaphtha und später Xylitöl lieferte, während in der Retorte Xylitharz zurückblieb. Die wässrige Flüssigkeit gab, mit Schwefelsäure destillirt, ein stark saures Wasser, welches, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, nach dem Abdampfen eine ziemliche Quantität essigs. Baryt lieferte.

Hieraus geht hervor, dass die Einwirkung des Kalis auf Mesiten analog ist mit derjenigen des Kalis auf Xylit, und dass also hiernach das Mesiten wirklich als acetyligsaurer Holzäther betrachtet werden kann.

Kalium wirkt sehr lebhaft auf Mesiten ein, ohne dass dabei Gas entwickelt wird. Es scheidet sich sogleich ein weisses Salz aus, das bei fortgesetzter Einwirkung nicht im mindesten gefärbt wird. Selbst unter dem Einflusse von Wärme bleibt die Masse farblos bis zu Ende der Einwirkung. Beim Lösen einer so behandelten Masse in Wasser schied sich auf der Oberfläche eine farblose ölartige Flüssigkeit aus. Dieselbe wurde abgeschieden und auf dem Wasserbade destillirt. Hierbei ging eine geistige Flüss., ohne Zweifel unzersetztes Mesiten, über, während Xylitnaphtha zurückblieb, die nicht die geringste Menge von Xylitöl und Xylitharz enthielt. Die alkalische Flüssigkeit gab bei der Destillation mit Schwefelsäure ein saures W., das, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, eine ziemlich bedeutende Menge von essigsaurem Baryt lieferte.

2 Atome Kalium entziehen 2 At. Mesiten 2 At. Sauerstoff, wodurch 2 At. Mesit gebildet werden, von denen 1 Atom augenblicklich durch das gebildete Kali in Acetyloxydkali und Holzätherkali zerlegt wird. Das Acetyloxydkali reducirt dann in seinem Entstehungsmomente das andere Atom Mesit zu Xylitnaphtha und verwandelt sich selbst in xylitsaures Kali, mit welchem die Xylitnaphtha verbunden bleibt und so der weiteren Einwirkung des Kaliums entzogen wird.

Beim Vermischen von Schwefelsäurehydrat mit Mesiten wird nur sehr wenig Wärme entwickelt, und die Mischung färbt sich schwach braun, welche Färbung nach einigen Tagen etwas stärker wird. Beim Vermischen eines solchen Gemenges mit Wasser schied sich ein braunes Oel aus, welches durch Destillation mit Wasser in unzersetztes Mesiten, Mesit, Xylitnaphtha, Xylitöl und Xylitharz getrennt werden konnte. Die von diesem Oele getrennte bräunliche Flüssigkeit enthielt Holzätherschwefelsäure, Essigsäure und Spuren von einem Harze. Auch die Einwirkung des Schwefelsäurehydrats auf Mesi-

ten stimmt, diesen Versuchen zufolge, mit der Ansicht überein, dass dasselbe acetyligsaurer Holzäther sei. Bei Destillation mit Schwefelsäure verhält sich Mesiten wie essigs. Holzäther.

Xylit und Schwefelsäure. Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Xylit findet bedeutende Wärmeentwicklung statt, und gleich anfangs färbt sich das Gemische dunkelbraun und wird dickflüssig. Beim Vermischen eines Gemisches von gleichen Theilen Schwefelsäure und Xylit, welches einige Tage stehen gelassen worden war, mit Wasser, bildete sich eine rothbraune Flüss., auf welcher sich nach einiger Zeit ein schwerflüssiges schwarzbraunes Oel sammelte. Nachdem die untere Flüss. sich geklärt hatte, wurde sie von dem Oele getrennt. Ein Theil derselben lieferte bei der Destillation über freiem Feuer, nachdem der unzersetzte Xylit im Wasserbade abdestillirt worden war, eine ziemliche Menge Essigsäure. Ein anderer Theil gab nach der Sättigung mit Kalk eine farblose Lösung von essigsaurem und holzätherschwefelsaurem Kalk. Verschiedene Versuche, welche vorgenommen wurden, um die Gegenwart von anderen Stoffen in dieser Flüssigkeit nachzuweisen, gaben blos einige Spuren von den Nebenprodukten, welche auch bei der Einwirkung von Kali auf Xylit erhalten werden.

Das von der so eben beschriebenen Flüssigkeit getrennte braune Oel wurde mit Wasser gewaschen und dann mit Wasser destillirt, wobei ein farbloses Oel überging, während ein dunkelbraunes Harz zurückblieb. Das flüchtige Oel war ein Gemenge von Mesit, Xylitnaphtha und Xylitöl. Durch fractionirte Destillation, wobei das Destillat in 5 Portionen gesammelt wurde, konnten diese Stoffe isolirt werden.

Das Harz, welches bei der Destillation mit Wasser zurückgeblieben war, wurde in 95procentigem Alkohol gelöst und dann mit 70procentigem vermischt, wodurch eine grosse Menge von gelben Flocken niedergeschlagen wurden, welche sich nach einiger Zeit, besonders beim gelinden Erwärmen, zu einer rothgelben harzigen Masse sammelten. Beim Verdunsten der Lösung, aus welcher das gelbe Harz gefällt worden war, blieb das gewöhnliche Xylitharz zurück.

Das durch schwachen Weingeist gefällte gelbe Harz wurde mehrmals in starkem Weingeist gelöst und wieder durch schwächeren gefällt, um es von allem anhängenden braunen Harze zu reinigen, und dann längere Zeit im Wasserbade geschmolzen. Zur Unterscheidung der beiden Harze kann man sie einstweilen mit den Namen braunes und gelbes Xylitharz bezeichnen.

Im reinen Zustande stellt das gelbe Xylitharz eine rothgelbe spröde Masse dar, welche beim Reiben nicht weich wird wie das braune. Im Wasserbade schmilzt es leicht, in starkem Weingeist und Aether ist es mit

gelber Farbe löslich, in schwachem Weingeist hingegen ist es fast unlöslich. Von Kalilauge wird es nicht angegriffen. Die weingeistige Lösung desselben wird von einer weingeistigen Lösung des essigsauren Bleioxyds nicht gefällt, durch Zusatz von Ammoniak aber entsteht ein gelber flockiger Niederschlag. Eine Untersuchung desselben auf Schwefel gab ein negatives Resultat. Die Elementaranalyse fiel folgendermassen aus:

C	80,12	80,55
H	10,04	9,79
O	9,84	9,66
	100,00	100,00

Das gelbe Xylitharz besitzt demnach dieselbe Zusammensetzung wie das braune.

Die Zersetzung des Xylits durch Schwefelsäure ging bei Anwendung von 1 Th. Schwefelsäure auf 2 Th. Xylit nur unvollkommen von statten. Beim Vermischen eines solchen Gemisches mit Wasser wurde nur wenig Oel abgeschieden, welches grösstentheils aus Mesit und Xylitnaphtha bestand. Bei Anwendung von 3 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Xylit ging die Zersetzung so weit, dass beim Vermischen mit Wasser nur wenig eines ganz dicken Oeles abgeschieden wurde, welches blos aus Harz und Xylitöl bestand; zugleich bildete sich etwas schweflige Säure.

Bei Destillation mit Schwefelsäure giebt Xylit die bereits früher erwähnten Produkte.

Mesit färbt sich beim Vermischen mit Schwefelsäure unter schwacher Wärmeentwicklung dunkelbraun. Beim Vermischen eines solchen Gemisches, welches einige Zeit sich selbst überlassen worden war, mit Wasser, bildete sich, wie beim Xylit, eine rothbraune Flüssigkeit, auf welcher sich ein dickes braunes Oel sammelte. Die wässrige Flüssigkeit enthielt dieselben Produkte, wie diejenigen, welche aus Xylit entstehen. Eben so enthielt das Oel dieselben Substanzen wie dasjenige aus Xylit, nämlich noch unzersetzten Mesit, Xylitnaphtha, Xylitöl und braunes und gelbes Xylitharz.

Auch bei Destill. mit Schwefels. verhält sich Mesit wie Xylit.

Das spec. Gew. des Mesitdampfes wurde = 2,85 gefunden; die Formel giebt bei Annahme 3facher Verdichtung 2,69585.

Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Xylitnaphtha wurde ebenfalls eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit erhalten, welche beim Vermischen mit Wasser, nachdem sie einige Zeit stehen gelassen worden war, eine rothbraune Flüssigkeit lieferte, welche Schwefelsäure, Holzätherschwefelsäure, Essigsäure und Spuren von Harz enthielt; die Menge von Essigsäure war hier noch geringer als beim Mesit. Aus dieser Flüssigkeit sammelte

sich ein Oel, welches aus unzersetzter Xylitnaphtha, Xylitöl und braunem und gelbem Xylitharz bestand.

Xylitöl mischt sich mit Schwefelsäure in allen Verhältnissen; es wird dabei dunkelbraun und dickflüssig und erwärmt sich ein wenig, zugleich entwickelt sich etwas schweflige Säure. Diese Erscheinungen treten noch stärker hervor, wenn man die Mischung längere Zeit stehen lässt. Beim Vermischen eines so behandelten Xylitöls mit Wasser bildete sich eine braunrothe Flüssigkeit, über welcher sich ein dickes, dunkelbraunes Oel abschied. Dasselbe konnte durch Destillation mit Wasser in unzersetztes Xylitöl und in braunes Xylitharz getrennt werden; von dem gelben hatte sich nichts gebildet.

Die wässrige Flüssigkeit enthielt Schwefelsäure, schweflige Säure und Spuren von Essigsäure und dem Harze. Verschiedene Versuche, welche vorgenommen wurden, um darin andere Stoffe aufzufinden, namentlich etwa eine schwefelhaltige Säure, gaben ein negatives Resultat.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Xylitöl ist also blos eine oxydirende; $(C_{12} H_{18}) O$ verwandelt sich in $(C_{12} H_{18}) O_{1\frac{1}{2}} = 2 C_{12} H_{18} + 3 O$. Dieselbe Veränderung erleidet das Xylitöl auch, wenn man es längere Zeit bei einer Temperatur von 50° bis 80° der Luft aussetzt. In einigen Tagen hat es sich vollständig in braunes Xylitharz verwandelt, und von dem gelben bildet sich auch hierbei nichts.

Wird Xylitöl und Schwefelsäure destillirt, so entwickelt sich schweflige Säure, und man erhält ein Destillat, welches Methol und Essigsäure enthält, in der Retorte bleibt eine schwarze Masse.

Das braune Xylitharz löst sich in Schwefelsäure fast in allen Verhältnissen; dabei findet eine schwache Erwärmung statt, es entwickelt sich etwas schweflige Säure und man erhält eine schwarze schmierige Masse. Als eine solche Mischung, welche längere Zeit stehen gelassen worden war, mit Wasser vermischt wurde, bildete sich eine braune Flüssigkeit, in welcher sich ein Harz abschied. Die wässrige Flüssigkeit enthielt Schwefelsäure, schweflige Säure und Spuren von Essigsäure und dem Harze; andere Stoffe konnten darin nicht gefunden werden. Das abgeschiedene Harz wurde mit 70procentigem Weingeist behandelt, welcher unverändertes Xylitharz auflöste, während ein braunes Pulver zurückblieb, welches selbst in wasserfreiem Alkohol höchst schwierig löslich war. Von dem gelben Xylitharze hatte sich auch hier nichts gebildet.

Das braune Pulver ist ein eigenthümliches Harz, welches bei 100° noch nicht weich wird und erst in einer viel höheren Temperatur zu einer schwarzen Masse zusammenschmilzt, wodurch es sich besonders von dem braunen und gelben Xylitharze unterscheidet. In Wasser ist es unlöslich,

und in wasserfreiem Weingeist und Holzgeist schwierig löslich, hingegen leicht löslich in Aether und Xylit. Von Kalilauge wird es nicht angegriffen. Es ist frei von Schwefel, die Analyse gab folgendes Resultat:

C	83,27	48	84,00
H	9,38	64	9,14
O	7,35	3	6,86
	100,00		100,00

Das gelbe Xylitharz erleidet vom Schwefelsäurehydrat dieselbe Veränderung wie das braune.

Wird Xylitharz mit Schwefelsäure destillirt, so erhält man Essigsäure, schweflige Säure und Methol; die Menge des letzteren ist aber unbedeutender als bei der Destillation der Schwefelsäure mit Xylitöl; im Rückstande bleibt eine schwarze Substanz.

Methol. Die Verf. haben neuerdings gefunden, dass ganz reiner Holzgeist mit Schwefelsäure kein Methol giebt. — Das aus Xylit und Schwefelsäure auf die angegebene Art dargestellte Methol zeigte nach der Reinigung den gewöhnlichen aromatischen Geruch, der aber an schwefelsauren Holzäther erinnerte. Man destillirte es noch einmal für sich, und wechselte die Vorlage erst, als eine ziemlich bedeutende Menge von dem Oele übergegangen war. Das erste Destillat zeigte denselben Geruch, wie die zur Destillation angewandte Substanz. Das bei der fortgesetzten Destillation übergehende Oel hatte aber nicht mehr ganz den gleichen Geruch, sondern theilte mehr in gewisser Beziehung den Geruch des Terpentinöls. Die Analyse des auf diese Weise erhaltenen Methols von zwei verschiedenen Bereitungen gab folgende Resultate:

C	89,13	88,00	4	89,09
H	10,87	11,28	6	10,91
	100,00	99,28		100,00

Hiernach ist also das Methol ein Kohlenwasserstoff, und nicht, wie die frühere Analyse bestimmt hatte anzunehmen, das Oxyd eines Kohlenwasserstoffs. Die Verschiedenheit in den Resultaten rührt wahrscheinlich daher, dass das zu den früheren Analysen angewandte Methol noch etwas schwefelsauren Holzäther enthielt.

Das Methol lässt sich nicht mit Schwefelsäure mischen; um beide daher in nähere Berührung zu bringen, muss man sie beständig zusammenschütteln. Nach und nach vermindert sich das Methol und in dem Maasse schwärzt sich die Schwefelsäure; dabei wird viel schweflige Säure entwickelt. Wenn die Masse ruhig stehen gelassen wird, scheidet sich das Methol immer wieder oben ab, und es sind viele Tage und öfteres Umschütteln nöthig, bis dasselbe ganz verschwunden ist. Dabei bemerkte man einmal die Bildung

von Krystallen. Die auf diese Weise behandelte Masse wurde mit Wasser vermischt, wobei sich das Ganze in drei Schichten theilte, in eine untere wässrige, beinahe farblose, eine mittlere, schwarze dickflüssige, und eine obere, etwas gelblich gefärbte. Die untere Flüssigkeit wurde von den beiden oberen getrennt, welche letztere, wegen der Dickflüssigkeit der einen, sich nicht scheiden liessen. Dieselben wurden zusammen mit Wasser gewaschen und mit Wasser der Destillation unterworfen; dabei ging ein beinahe farbloses Oel über, das in zwei Portionen aufgesammelt wurde. In ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung kamen beide Portionen mit unverändertem Methol überein.

Nachdem das Oel vollständig abdestillirt worden war, blieb ein schwarzes weiches Harz zurück, von dem sich nicht eine Spur in Weingeist löste; in Aether löste es sich hingegen leicht auf. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung blieb das Harz wieder als eine schwarze, weiche Masse zurück. Wir wollen dasselbe Metholharz nennen. Es ist in Weingeist und Holzgeist ganz unlöslich, hingegen löst es sich leicht in Aether und Xylit. Es ist schwerer als Wasser und wird bei gelinder Wärme schon vollkommen flüssig. Von Kalilauge wird es nicht verändert. Die Analyse des Metholharzes lieferte folgende Resultate:

C	86,00	86,68		24	85,96
H	9,57	9,70	9,74	32	9,35
O	4,43	3,62		1	4,69
	100,00	100,00			100,00

Durch den Einfluss der Luft wird aus Methol kein Harz gebildet; wenn es längere Zeit bei einer etwas höheren Temperatur derselben ausgesetzt wird, so verdunstet es nach und nach ohne Rückstand.

Die saure Flüssigkeit, die von dem so eben untersuchten Oel und Harz getrennt worden war, wurde mit Kalk gesättigt, die Lösung filtrirt und abgedampft. Bei der Behandlung des Rückstandes mit Weingeist blieb etwas Gyps zurück; nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung erhielt man ein weisses krystallinisches Kalksalz, welches folgende Eigenschaften zeigte: In Wasser löste es sich wieder leicht auf, beim Kochen der Lösung wurde es nicht zersetzt. In höherer Temperatur entwickelte sich daraus ein ölartiger Körper, der nichts anderes als Methol zu sein schien; nachher schwärzte sich die Masse und entwickelte schweflige Säure. Mit Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt, nahm es eine purpurrothe Farbe an. Verschiedene Versuche, darin Essigsäure nachzuweisen, gaben ein negatives Resultat. Die Analyse des bei 90° getrockneten Salzes lieferte folgende Resultate:

C	38,45	12	38,44
H	4,90	18	4,70
SO_3	41,52	2	41,96
CaO	16,02	1	14,90
	100,89		100,00

Hiermit stimmt die Formel $C_{12}\ H_{18}\ \dddot{S}_2\ \dot{C}a$ überein.

			Berechnet.
12	At. Kohlenstoff	917,22	38,44
18	- Wasserstoff	112,31	4,70
2	- Schwefelsäure	501,16	41,96
1	- Kalk	356,02	14,90
		1886,65	100,00

Das Methol ist also sehr wahrscheinlich $C_{12}\ H_{18}$, und wir wollen dem zufolge die Säure, die in dem Kalksalze vorkommt, Metholschwefelsäure nennen; im freien Zustande ist dieselbe wahrscheinlich $C_{12}\ H_{18}\ \ddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$. Die kleinen Krystalle, die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Methol bemerkt wurden, sind ohne Zweifel diese Säure gewesen.

Das Methol könnte als das Radikal des Xylitöls und des Xylitharzes angesehen werden; dagegen scheint aber zu sprechen, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Methol weder das eine, noch das andere entsteht.

Bei der Destillation von Methol mit Schwefelsäure bildet sich höchst wenig Essigsäure, schweflige Säure, ein Theil des Methols geht unverändert über, und zurück bleibt eine kohlige Masse. *(P. A. L. S.* 265—299.)

Kleinere Mittheilungen.

Kreosot gegen Verbrennungen, und zwar bei unverletzter Epidermis rein, bei verletzter Oberhaut in Form des mit Kreosotwasser getränkten Fliesspapiers empfiehlt R. Boettger sehr. *(Annal. der Pharm. XXXIV. p.* 94.)

Bildung von Ameisensäure aus Weinsäure. Wenn man nach R. Boettger 2 Th. Mennige und 1 Th. krystall. Weinsäure zu feinem Pulver reibt, das Gemenge mit wenig Wasser befeuchtet und tüchtig durch einander arbeitet, so entwickelt sich viel Wärme und bald starker Ameisensäuregeruch. *(Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 94.)

Flüssigkeit aus einer Ranula. C. Gmelin hat in dem flüssigen Inhalte einer Froschgeschwulst 94,6 p. c. Wasser und 5,4 feste Bestandtheile, nämlich ein lösliches Eiweiss mit wenig Osmazom, Speichelstoff (?), Fett und einigen Alkalisalzen gefunden. *(Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 95 — 97.)

Löslichkeit des Schwefelkupfers in mehrern Schwefelsalzen. Woehler hat gefunden, dass sich Schwefelkupfer nicht unbedeu-

tend in den Sulfarseniaten, Sulfantimoniaten und Sulfostannaten der Alkalien auflöst. Besonders im Natrium-Sulfantimoniat Tropft man in eine Auflösung von Schwefelarsen in Schwefelwasserstoffammoniak eine Kupferlösung, so wird der anfangs entstehende Niederschlag beim Umschütteln wieder klar aufgelöst. Ein analytisch nicht unwichtiger Umstand. *(Ann. d. Ph. XXXIV. p.* 236.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.

Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

In meinem Verlage ist so eben complett erschienen:

CAROLI LINNAEI

SYSTEMA, GENERA ET SPECIES PLANTARUM,

uno Volumine.

EDITIO CRITICA, ADSTRICTA, CONFERTA, SIVE

CODEX BOTANICUS LINNAEANUS,

TEXTUM LINNAEANUM INTEGRUM EX OMNIB. SYSTEMATIS, GENERUM ET SPECIERUM PLANTARUM EDITIONIBUS, MANTISSIS, ADDITAMENTIS: SELECTUMQUE EX CETERIS EIUS BOTANICIS LIBRIS DIGESTUM, COLLATUM, CONTRACTUM, CUM PLENA EDITIONUM DISCREPANTIA EXHIBENS. IN USUM BOTANICORUM PRACTICUM EDIDIT BREVIQUE ANNOTATIONE EXPLICAVIT

HERMANNUS EBERHARDUS RICHTER.

LIPSIAE, SUMTUM FECIT OTTO WIGAND. 1840. Fol. min.

Höchst geschmackvoll ausgestattete und äusserst concentrirte, erste wirkliche Gesammtausgabe des grossen naturhistorischen Klassikers! (welche zunächst die sämmtlichen zum Pflanzenreich gehörigen einzelnen Original-Schriften und -Ausgaben desselben auf eine zweckmässige und compendiöse Weise in einem Bande vereinigt und den Besitz derselben, welche zum Theil sehr selten, kostspielig und schwierig zu erlangen, mühsam zu vergleichen sind und der Zahl nach eine kleine Bibliothek ausmachen, überflüssig macht.)

Wir empfehlen dieselbe allen Gelehrten vom Fach als ein fortan unentbehrliches Hülfsmittel, allen gebildeten Dilettanten, angehenden Botanikern, Aerzten und Pharmaceuten als eine verhältnissmässig billige, schöne, correcte und treue Gesammtausgabe, welche jeder öffentlichen und Privat-Bibliothek zur Zierde gereichen wird, — mit der Ueberzeugung, ohne Rücksicht auf pecuniäres Interesse ein Unternehmen ins Werk gesetzt zu haben, das durch Inhalt, Form und Ausstattung dem deutschen Buchhandel im In- und Auslande Ehre machen wird.

Der Umfang des ganzen Werkes, inclusive des

Index generum, specierum ac synonymorum,

besteht aus 170 Bogen, und kostet brochirt 16 Thlr.

Jede solide Buchhandlung kann für diesen Preis das Werk liefern.

Leipzig, im Juni 1840.

Otto Wigand.

Im Verlage von Joh. Leonh. Schrag in Nürnberg ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu haben:

Bachmann's Handwörterbuch der praktischen Apothekerkunst. Zwei Bände. 124 Bog. in Lexiconformat. Kartonirt. 1839. Ladenpreis 10 Thlr. oder 18 fl.

Das Erscheinen eines Handwörterbuches der praktischen Apothekerkunst dürfte vielleicht in keiner Zeit willkommener sein, als in der unsrigen. Ein Ueberblick von den Fortschritten der Wissenschaft des letzten Jahrzehntes muss jeden Pharmaceuten überzeugen, dass es dem beschäftigten praktischen Apotheker, wenn ihn nicht gerade der Aufenthalt in einer grössern Stadt in literarischer Beziehung begünstigt, ganz unmöglich ist, von der grossen Anzahl wichtiger Entdeckungen, welche wir in Hand- und Lehrbüchern, so wie in den zahlreichen Zeitschriften zerstreut aufgezeichnet finden, Kenntniss zu nehmen und Nutzen zu ziehen.

Das Werk zerfällt in zwei umfangreiche Bände, welche auf 1940 grossen Octavseiten alles in Beziehung auf pharmaceutische Chemie Wichtige, dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft angemessen, enthalten; und die zwei Hefte füllenden Nachträge liefern den besten Beweis, dass der Verf. keine Mühe scheute, dem Buche durch möglichste Vollständigkeit für geraume Zeit einen bleibenden Werth zu sichern. Man würde sich irren, wenn man nur Bekanntes und Compilation erwartete. Ein goldener Faden eigener Erfahrungen durchzieht eine geistreich ausgearbeitete Zusammenstellung fremder Beobachtungen, und dabei ist der Styl einfach und anziehend. Man lese, um sich hievon zu überzeugen, die Artikel: Alkohol, Gerbestoff, Extracte, Opium; und dieselbe Reichhaltigkeit bieten alle abgehandelten Gegenstände.

Apotheken-Verkauf.

Eine privilegirte Apotheke in einer der grössten Residenzstädte der Sächsischen Herzogthümer, zu deren Uebernahme eine baare Anzahlung von circa 20,000 Thlr. C. G. erforderlich ist, soll Familienverhältnisse wegen verkauft werden.

Nähere Nachricht hierüber ertheilt

der Apotheker E. Gressler zu Saalfeld in Thüringen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

29. August 1840. № 35.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Senföl, Löffelkrautöl und Myrosyn, von J. E. Simon. — Telluräthyl, von Wöhler. — Jodkalium-Quecksilberjodid, von A. Brandes und G. Böhm. — Alcornin, von Frenzel. — Reinigung des Honigs nach Geiseler. Darstellung des Morphiums und seiner Salze, von Mohr. — Untersuchung der Citronenkerne, von Bernays.

Ueber Senföl, Löffelkrautöl und Myrosyn, von J. E. Simon.

Bei der Zersetzung des Senfölammoniaks durch Bleioxyd u. s. w. entsteht nicht, wie Robiquet und Bussy angeben, eine Base, sondern zwei, eine schmierige, in Alkohol, Aether und Wasser lösliche, und eine feste, in Aether nicht, in Alkohol schwer, aber in Wasser lösliche. Durch Destill. mit Schwefelsäure giebt das Senfölammoniak eine Säure von der Reaction der Schwefelblausäure auf Eisenoxyd.

Man kann das Senföl selbst entschwefeln, wenn man 1 Th. Oel, etwa 2 — 3 Th. Wasser und 10 — 12 Th. frisch gefälltes, nicht ganz trocknes Bleioxydhydrat in einem gut verschlossenen Gefässe bei gelinder Wärme digerirt; nach mehreren Tagen, während welcher das Gemisch oft und anhaltend geschüttelt werden muss, ist der stechende Senfölgeruch verschwunden, das Gemisch hat einen knoblauch- oder rübenartigen Geruch angenommen und das Bleioxyd ist schwarz geworden. Nun kann man dasselbe in einer Porcellanschale im Wasserbade unter stetem Umrühren völlig austrocknen, wodurch die letzten Antheile Schwefel noch ans Blei treten, und das Senföl ist nun ganz entschwefelt, das Gemisch hat auch allen Geruch verloren. Destillirt man dieses schwarze Pulver, welches zum grössten Theil aus Schwefelblei besteht, mit Wasser aus dem Chlorcalciumbade, so geht ein stark ammoniakhaltiges Wasser über, in dem Rückstand aber ist neben dem Blei ein schwefelfreier, krystallisirbarer Körper enthalten, der in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich, mithin durch Aussüssen leicht vom Schwefelblei

zu trennen ist, und, wie gesagt, aus allen diesen Lösungsmitteln leicht krystallisirt (aus Wasser am schönsten). Dieser Körper, für welchen der Verf. den Namen Sinapolin vorschlägt, ist mit Wasser destillirbar, ohne sich zu zersetzen; er ist ferner sublimirbar, schmilzt bei 90° C., zersetzt sich bei 170° bis 180° C. und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur sowohl in Schwefel- wie in Salpetersäure, wird aber bei erhöhter Temperatur von ersterer Säure gebräunt, während ihn Salpetersäure in eine Säure verwandelt. Durch Behandlung des Senföls mit Aetzkali und nachherige Entschweflung durch Bleioxyd erhält man ebenfalls Sinapolin. Der Stoff ist $= C_{28} H_{30} N_8 O_4$.

Die Angaben Bussy's über Myrosyn bestätigt der Verf. vollkommen und hat sich überzeugt, dass sein Sinapisin nur ein den nicht verseifbaren krystallisirbaren Fetten verwandter indifferenter Stoff ist.

Das Löffelkrautöl ist dem Senföl äusserst ähnlich, giebt eine Ammoniakverbindung von völlig ähnlichem Verhalten und bei der Entschweflung auch einen krystallisirbaren Körper. Es kocht aber erst bei 156—159° C. Getrocknetes Löffelkraut riecht nicht mehr, giebt auch, für sich mit Wasser destillirt, kein Oel; wohl aber wird nach Myrosynzusatz Oel gebildet.

Das Myrosyn lässt sich sehr leicht darstellen. Man darf nur Mehl von weissem Senf mit Wasser zu einem dünnen Brei anrühren, und das Ganze auf ein Filtrum oder auf einen Spitzbeutel von Filz giessen. Das durchlaufende Wasser ist die schönste Myrosynlösung; auch erhält man ein ölhaltiges Wasser, wenn man etwa zwei Theile Löffelkrautpulver und einen Theil trocknes weisses Senfmehl zusammen mit Wasser destillirt; denn dass der weisse Senf durchaus kein Oel, nicht einmal ein riechendes Wasser giebt, ist hinlänglich von vielen Seiten dargethan.

Schon bei der Bearbeitung des schwarzen Senfes auf Sinapisin hat der Verf. zwei Substanzen kennen gelernt, die der Erwähnung verdienen. Eine destillirbare Säure, welche man erhält, wenn man schwarzen Senf (er sei mit Alkohol behandelt oder nicht) mit Wasser auszieht, welches mit kohlensaurem Natron basisch gemacht ist. Es verbindet sich in diesem Falle mit dem Natron eine Säure, die auf Silberlösung wie Ameisensäure wirkt, sich von derselben eben sowohl durch grössere Löslichkeit des Bleisalzes, wie auch durch eine ganz andere Krystallisation unterscheidet. Diese Säure, für die der Verf. den Namen Senfsäure, *Acidum sinapinicum*, vorschlägt, wird durch Schwefelsäure und nachmalige Destillation vom Natron und den mit ausgezogenen extractiven Bestandtheilen getrennt, und kann wie Essig- und Ameisensäure durch Binden an Natron, durch Abdampfen der neutralen Verbindung, durch nachherige Vermischung mit Schwefelsäure und darauf erfolgende Destillation concentrirt werden; sie giebt leichtlösliche Verbindungen,

die viel schwerer als die ameisensauren Salze krystallisiren. Das senfsaure Blei löst sich in 4—5 Th. kalten Wassers, während ameisensaures eine viel grössere Menge erfordert. Zur Bildung des Senföls wirkt diese Säure nicht mit, denn wenn man Senf, dessen Myrosyn durch Alkohol unwirksam gemacht worden, mit Wasser übergiesst und dasselbe durch Natron basisch macht, erzeugt hinzugefügtes Myrosyn dennoch Senföl.

Den zweiten Körper erhält man, wenn man den Senf mit Wasser auszieht, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist. Alkalien fällen aus diesem geklärten Wasser einen Körper, der alle Eigenschaften einer Pflanzenbase hat, der sich aber bei näherer Untersuchung als phosphorsaurer Kalk mit organischer Materie verbunden zu erkennen giebt.

Der Verf. ist mit Bussy's Ansicht, dass im Senf myronsaures Kali das überwiegende Princip sei, nicht einverstanden, schon weil es unwahrscheinlich sei, dass ein schwefelfreier Körper einen schwefelreichen erzeuge. In der That nimmt auch die Oelbildung ab, wenn man den Flüssigkeiten, die mit Myrosyn Senföl geben, den Schwefel z. Th. entzieht. Bussy zieht Senf, dessen Myrosyn durch Spiritus unwirksam gemacht ist, nachdem er wieder getrocknet, mit kaltem Wasser aus. Die geklärte Flüssigkeit wird vorsichtig zur Syrupsconsistenz gebracht, mit Spiritus versetzt, wodurch eine klebrige Masse abgeschieden wird, die im Wasser, aber nicht in Alkohol löslich ist. Diese klebrige Masse, die nach seinen Ansichten kein, oder nur höchst wenig myronsaures Kali enthalten soll, liefert mit Myrosyn Senföl, welches durch Destillation abgeschieden werden kann.

Die hierauf übrigbleibende Flüssigkeit wird wieder zur Syrupsconsistenz gebracht und mit schwachem Alkohol vermischt. Es soll das myronsaure Kali daraus niederfallen, doch hat dies dem Verf. nicht gelingen wollen; wohl gelang es aber, wenn man die syrupsartige Flüssigkeit vorher mit starkem Alkohol von 0,835 so lange schüttelte, wie dieser sich noch davon färbte. Es wird durch diese letzte Operation wahrscheinlich eine die Krystallisation hindernde Harzmasse getrennt. Wird der Alkohol verjagt, so erzeugt die bleibende Weichharzmasse mit Myrosyn ebenfalls Senföl.

Vermischt man hierauf die übrigbleibende Flüssigkeit, die ohne Abdampfen schon eine dickige, syrupsartige Consistenz hat, mit gleichen Theilen Alkohol und Wasser, so sieht man, beinahe augenblicklich, kleine flitterartige Krystalle entstehen, die derselben ein Ansehen geben, wie wenn man Schillerstoff in Wasser rührt. Nach Absonderung der Krystalle erhält man durch abermaliges Abdampfen und Vermischen mit Spiritus mehr Krystalle, überzeugt sich aber bald, dass die senfölerzeugende Kraft des Präparates durch die Abscheidung der Krystalle keineswegs geschwächt, sondern eher verstärkt ist. Das auf einem Filtrum gesammelte Salz, das durch Abwaschen wohl ge-

reinigt werden muss, ist aber das einzige Produkt dieser Arbeit, welches beim Vermischen mit Myrosyn durchaus kein Senföl erzeugt.

Versucht man es auf dem Platinblech zu verbrennen, so findet man, dass es der Einäscherung widersteht, dabei decrepitirt, und dass man es also mit einem unorganischen Stoff, der sich bei näherer Prüfung für schwefelsaures Kali zu erkennen giebt, zu thun hat. (*P. A. L. S.* 377—384.)

Ueber Telluräthyl, von Woehler.

Die Bildung des Telluräthyls geschieht sehr leicht durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Aethyloxydbaryt mit Tellurnatrium, deren Auflösungen in Wasser mit einander destillirt werden. Um die leichte Oxydation des letzteren an der Luft möglichst zu verhüten, bringt man es im festen Zustande, so wie es durch Glühen von Tellur oder nativem Tellurwismuth mit kohlensaurem Natron und Kohle erhalten worden ist, in die bereits im Destillationsgefäss enthaltene und erwärmte Barytsalzlösung. Das Telluräthyl geht, anfänglich unter hohem Aufschäumen des Gemisches, mit Wasser über.

Es ist ein tief gelbrothes Liquidum, ungefähr wie Brom, nur heller; es ist schwerer als Wasser, worin es sich nur unbedeutend auflöst; es besitzt einen sehr starken, höchst widerwärtigen, lange haftenden Geruch, der zugleich an den des Schwefeläthyls und den des Tellurwasserstoffgases erinnert. Dabei scheint es in hohem Grade giftig zu sein. Sein Siedpunkt ist unter + 100°. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer weissen, leuchtenden, bläulich gesäumten, sehr sonderbar aussehenden Flamme, und unter Verbreitung eines dicken weissen Dampfes von telluriger Säure. An der Luft bedeckt es sich mit einer anfangs gelblichen, nachher weiss werdenden Rinde, und verwandelt sich nach und nach gänzlich in tellurige Säure. Wird es dabei von directem Sonnenlichte getroffen, so fängt es sogleich an zu rauchen und seine Oxydation geht dann augenscheinlich rascher vor sich, wiewohl, selbst in reinem Sauerstoffgas, nicht so heftig, dass eine freiwillige Entzündung eintritt. Von Salpetersäure wird es mit grosser Heftigkeit und unter Entwicklung von Stickoxydgas aufgelöst. Mischt man zu dieser Auflösung Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich ein schweres, farbloses Liquidum in ölartigen Tropfen aus, dessen Natur nicht untersucht ist.

Nach der Aetherformel berechnet, muss das Telluräthyl 68,53 p. c. Tellur enthalten. Die Analyse gab 68,75. (*P. A. L. S.* 404—406.)

Ueber Jodkalium-Quecksilberjodid; von R. Brandes und G. Boehm.

Bekanntlich wendet man neuerdings das Jodkalium in Verbindung mit Quecksilberjodid als Heilmittel an, und Tognio, Würzler und Andere haben Vorschriften zu Anwendung dieser Verbindung gegeben. Nun hat aber Boullay schon 1827 gezeigt, dass sich beide Jodide in mehrern Verhältnissen, je nach den Umständen verbinden können. Es ist daher wichtig, zu bestimmen, welche dieser Verbindungen eigentlich die gewünschte ist und wie man zu verfahren hat, um dieselbe stets zu erhalten. Die folgenden Versuche der Verf., welche die frühern Boullay's bestätigen, sind zu diesem Ende angestellt:

a) 2,0 Grm. Jodkalium wurden in ungefähr der zehnfachen Menge Wasser aufgelöst und dann die gleiche Gewichtsmenge Quecksilberjodid zugesetzt, die völlig aufgelöst wurde; als man noch 0,4 Grm. zusetzte, trat derselbe Erfolg ein, ein weiterer Zusatz von 0,2 Grm. wurde nicht mehr aufgenommen.

b) 2,07 Grm. Jodkalium und 2,84 Grm. Jodquecksilber, was genau den Atomzahlen beider Verbindungen entspricht, wurden mit 10 Th. Wasser in Berührung gebracht. Die Auflösung erfolgte leicht und rasch ohne alle Anwendung von Wärme. Nach dem Abdampfen wurde eine gelbliche Salzmasse erhalten, welche so lange erwärmt, bis keine Gewichtsabnahme mehr entstand, dem Gewichte der beiden Präparate zusammengenommen entsprach. Die einfache Verbindung besteht also aus:

Jodkalium	2070	42,16
Jodquecksilber	2840	57,84
	4910	100.

c) 2,07 Grm. Jodkalium und 5,68 Grm. Quecksilberjodid wurden mit der zehnfachen Menge Wasser digerirt, und es fand weder durch vermehrten Zusatz von Wasser, noch durch Erhitzen bis zum Kochen eine völlige Auflösung des Quecksilberjodides statt. Der ungelöste Rückstand wurde gesammelt und betrug 2,82 Grm. Die Hälfte des angewandten Quecksilberjodides war also ungelöst geblieben, und die Auflösung musste mithin ein Salz mit gleichen Atomen enthalten. Durch Verdampfen der Auflösung wurde auch ein Salz erhalten, welches dem in *b* beschriebenen völlig glich.

d) Zur Ueberzeugung dieses Verhaltens des Wassers gegen ein Gemenge von Jodkalium und Quecksilberjodid wurden 2,07 Grm. Jodkalium mit 7,52 Grm. Jodquecksilber und der zwölffachen Menge Wasser gekocht, also auf 1 Atom Jodkalium 3 At. Quecksilberjodid. Es wurden 5,65 Grm. Quecksilberjodid ungelöst wieder erhalten. Es war also auch jetzt das gleichatomige

Salz gebildet, welches nach Verdampfen der Auflösung auch mit allen Eigenschaften desselben zurückblieb.

e) Die Salze, welche aus den Auflösungen in *c* und *d* erhalten worden waren, wurden in Gläsern zugleich im Sandbade erwärmt, um beide gleichmässig von der noch anhängenden Feuchtigkeit zu befreien, und als sie nichts mehr im Gewichte abnahmen, sogleich von jedem 2,0 Grm. abgewogen und in Wasser aufgelöst. Beide Auflösungen fällte man mit salpetersaurem Silberoxyd und erhielt dadurch zwei im Gewichte nahe übereinstimmende Niederschläge; sie wogen 2,4 Grm. 100 der Verbindung geben sonach 120 Jodsilber, diese enthalten 64,80 Jod. In 100 der Verbindung müssten sich eigentlich 63,2 Jod befinden.

Diese Reihe von Versuchen bestätigt also völlig, dass wenn Jodkalium mit vielem Quecksilberjodid und einer reichen Menge Wasser zusammenkommt, stets nur so viel von dem letztern Jodide aufgenommen wird, dass die gleichatomige Verbindung entsteht.

f) Die Anwendung dieser Verbindung in der Medicin kann sowohl in Form von Auflösung in Wasser und Alkohol als auch in Syrup geschehen, und kann jeden Augenblick durch die beiden Bestandtheile Jodkalium und Jodquecksilber, die man in dem Verhältniss von 42 : 58 in Wasser aufgelöst vorräthig hält, bereitet werden. Auf die wässrige Solution, die alkoholische Solution, so wie auf den Syrup, kann man auf die Unze 4 Gran der Verbindung rechnen, so dass jede Drachme $\frac{1}{2}$ Gr. des Quecksilberjodid-Jodkaliums entspricht.

g) Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass die Verbindung von 2 At. Quecksilberjodid mit 1 At. Jodkalium, in sofern man davon eine medicinische Anwendung machen will, eine besondere Berücksichtigung erfordert, da dieselbe in wässriger Auflösung nicht bestehen kann, sondern sogleich zerfällt zu 1 At. Quecksilberjodid, was sich ausscheidet und zu der Verbindung von 1 At. Quecksilberjodid und 1 At. Jodkalium, die aufgelöst bleibt. Die Verf. haben diese Verbindung auf folgende Weise dargestellt: 1 At. Jodkalium wird mit 2 At. Quecksilberjodid und wenig Wasser, ungefähr so viel, wie das Gewicht des Jodkaliums beträgt, zusammengerieben und in mässige Wärme gestellt, worauf bald eine vollständige Auflösung erfolgt. Die Auflösung ist durchsichtig, gelblich gefärbt, und nach Erkalten erhält man eine krystallinische Salzmasse, die aus feinen Prismen besteht und die eine gelbe, wenig ins Grünliche ziehende Farbe besitzen. Die Verbindung entsteht ferner sehr leicht, wenn man beide Jodide in den angezeigten Verhältnissen mischt und das Gemisch erhitzt, bis es in Fluss kömmt. Endlich kann man beide Jodide in den angeführten Mengen in Alkohol von 90 p. c. auflösen und die Auflösung verdampfen. Am besten ist es, die Auflösung unter die

Klocke einer Luftpumpe über Chlorcalcium zu stellen. Man erhält dann gelbe nadelförmige oder feine prismatische, zum Theil büschelförmig und strahlig zusammengehäufte Krystalle.

Dieses Salz besitzt folgende weitere Eigenschaften: Durch Erhitzen wird es erst citrongelb, schmilzt und fliesst dann wie Oel, nach Erkalten erstarrt es zu einer grünlich-gelben, im Bruch krystallinisch-strahligen Masse. Bei stärkerm Erhitzen verliert es die gelbe Farbe und stellt zuletzt eine braune Flüssigkeit dar, die beim Erkalten zu einer im Bruch körnigen Masse erstarrt. Beim Erhitzen in einer Glasröhre giebt es zuerst Wasser aus, beginnt dann zu schmelzen, färbt sich dunkelbraun und es sublimirt zuletzt Quecksilberjodid. In trockner Luft ist es beständig, in feuchter Luft aber zieht es Feuchtigkeit an, und bei einer schon geringen Menge derselben wird es roth, indem es sich zersetzt. So wie ihm mehr Wasser zugeführt wird, als zu seiner Constitution gehört, geht diese Zersetzung an. Auf Papier gelegt, welches kaum feucht erscheint, wird das Salz, wo es das Papier berührt, und letztes selbst roth. Wenn man eine spirituöse Auflösung des Salzes in einer flachen Schale verdampfen lässt und auf den darin entstandenen gelben Ueberzug einige Male haucht, so wird die gelbe Farbe desselben sogleich in Roth verwandelt; stellt man die Schale in die Wärme, so wird, mit der Entfernung der Feuchtigkeit, die ursprüngliche gelbe Farbe wieder hergestellt. Lässt man auf das Salz einige Tropfen Wasser fallen, so scheidet sich sofort überall, wo dieses hintrifft, ein schöner scharlachrother Niederschlag ab, der nach und nach die ganze Salzmasse durchdringt. Gelbe Krystalle, die vom Dunste des Wassers berührt werden, erscheinen sogleich roth, mit Beibehaltung ihrer Form. Wird die Flüssigkeit mit dem rothen Niederschlag wieder der Wärme ausgesetzt, so wird die gelbe Verbindung in Krystallen wieder hergestellt.

Aether, so wie Alkohol von 70 — 98 p. c. lösen die Verbindung unzersetzt auf. Die Auflösung lässt sich in allen Verhältnissen mit diesen beiden Flüssigkeiten mischen, ohne dass die geringste Ausscheidung erfolgt.

Die Auflösung in einem wasserhaltigen Alkohol von 65 — 70 p. c. bietet eine interessante Erscheinung dar, wenn man sie langsam oder freiwillig verdunsten lässt. Man findet nämlich nach einiger Zeit darin schöne rubinrothe kleine Krystalle, die das Licht ganz ausgezeichnet reflectiren und einen lebhaften Demantglanz besitzen; diese Krystalle scheinen Rhomboëder und Rhombenoctaëder zu sein, wenn man sie unter der Lupe betrachtet; die Differenz in den spitzen und stumpfen Winkeln des Rhomboëders scheint aber nicht gross zu sein. Die Krystalle sind reines Quecksilberjodid.

In Bezug auf die medicinische Anwendung dieses Salzes, die vielleicht dem Arzte in besondern Fällen genehm sein könnte, wo er das Quecksilber-

jodid in dieser Form im leichtlöslichen Zustande anwenden wollte, scheint es nach dem ganzen Verhalten dieses Salzes nicht rathsam, dasselbe in trockner Form zu dispensiren. Eine Auflösung desselben in Wasser kann nicht statt finden, eben so wenig lässt es sich mit Syrup verbinden, auch durch diesen wird es sofort zersetzt, wie durch Wasser. Am zweckmässigsten möchte es sein, das Salz in starkem Alkohol aufzulösen, in Alkohol von 90 p. c., und auf die Unze desselben 4 Gran des Salzes zu rechnen, so dass jede Drachme der Auflösung $\frac{1}{2}$ Gran des Salzes enthält, analog den oben gegebenen Formeln für die Verbindung mit 1 Atom des Quecksilberjodides.

h) Was die Verbindung des Jodkaliums mit 3 At. Quecksilberjodid betrifft, so verhält es sich damit ganz wie Boullay angegeben hat; sie existirt nur in der Wärme, wenn man in eine möglichst concentrirte Auflösung von Jodkalium 3 At. Quecksilberjodid bringt; so wie die Auflösung erkaltet, scheidet sich 1 Atom des letztern wieder aus. Diese Verbindung kann nicht wohl Gegenstand arzneilicher Anwendung sein. *(Arch. d. Pharm. XXIII. S.* 175 — 184.)

Ueber Alcornin, von Frenzel.

Das von Bilz aus der *rad. Alcornoco* dargestellte Alcornin haben bekanntlich Andere nicht finden können.

Die von Bilz angegebene Darstellungsmethode besteht darin, dass man die mit Wasser erschöpfte Rinde mit Alkohol auszieht, den Auszug mit W. versetzt und abdampft, den Rückstand mit kaltem Aether auszieht, aus welcher Lösung das Alcornin in spiessigen Krystallen anschiesst. Oder man zieht die Rinde unmittelbar mit Aether aus, wo man den Stoff aber gelblich und stark riechend erhalten soll. Nach beiden Methoden erhielt der Verf. den Stoff, jedoch auch nach ersterer etwas gefärbt; ganz farblos aber, indem er in heissem Weingeist gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und dann heiss filtrirt wurde, wo er beim Erkalten und langsamen Verdunsten des Weingeistes in ganz farblosen, spiessigen, weissen, seidenglänzenden Krystallen anschoss. Aus einem halben Pfunde Rinde erhielt man 47 Gran ganz reines Alcornin. Der Körper hat alle die Eigenschaften, die Bilz angiebt, nur das beobachtete Verhalten gegen Schwefelsäure stimmt nicht mit dem von Bilz angezeigten überein; concentrirte englische Schwefelsäure löste ihn mit braungelber Farbe ohne Gasentwicklung auf, die Lösung mit Wasser vermischt, wurde milchig und schied einen weissen Stoff aus, der unverändertes Alcornin zu sein schien. Von concentrirter nordhäuser Schwefelsäure

wurde es mit schöner rother Farbe ohne Gasentwicklung gelöst, und durch Wasserzusatz und nachheriges Filtriren erhielt man eine braungelbliche saure Flüssigkeit und auf dem Filter blieb ein kohliger Rückstand. Hierbei bildet sich aber keine neue Säure, wie man vermuthen könnte, denn die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk gesättigt, hinterliess auf einem Filter nur schwefelsauren Kalk, und die abfiltrirte Flüssigkeit gab verdunstet eine gelbliche Masse, die aus einem extractivstoffartigen Körper und etwas kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk bestand. (*Arch. der Pharm. XXIII. S.* 173 — 175.)

Reinigung des Honigs nach Geiseler.

Der Honig wird mit seinem gleichen Gewichte Wasser vermischt und in einem zinnernen oder verzinnten kupfernen Kessel zum Sieden gebracht. Während des Siedens, und namentlich, wenn das Gemisch überzukochen droht, wird kaltes Wasser hinzugegossen und dieser Wasserzusatz, der ungefähr der verdampften Wässrigkeit gleich sein muss, so oft wiederholt, bis die Flüssigkeit sich fast ganz klar gekocht hat, was bei einem guten Honig sehr bald, bei einem weniger guten aber erst später eintreten wird. Erst jetzt wird der oben aufschwimmende Schaum abgenommen, die Flüssigkeit dann mit wenig gröblichen Holzkohlenpulver (℥j auf 2 Pfd. Honig) vermischt und auf einen wollenen, mit Wasser getränkten Spitzbeutel gebracht, auf den sie so lange zurückgegossen wird, bis sie ganz klar abläuft. Dann wird sie im Dampfbade zur gehörigen Consistenz evaporirt.

Immer wurde es bei Ausführung dieser Arbeit sehr zweckmässig gefunden, das Gemisch aus Honig und Wasser recht stark aufwallen zu lassen und während desselben das kalte Wasser hinzuzugiessen, indem eines Theils hierdurch das Kochen gemildert, andern Theils aber auch beim wieder beginnenden Sieden die Abscheidung neuer Unreinigkeiten befördert wurde. Ein während der ganzen Dauer des Kochens fortgesetztes Abschäumen bewirkt einen bedeutenden Verlust an Honig, die Unreinigkeiten vermischen sich auch bei längerem Sieden nicht wieder mit der Flüssigkeit, sie erlangen vielmehr eine festere Consistenz, sinken auf einen kleinen Raum zusammen und lassen sich dann, wenn die Flüssigkeit klar kocht, ohne viel Honig in sich eingeschlossen zurückzuhalten, leicht und vollständig mit dem Schaumlöffel abnehmen. Das Coliren geht zwar nicht immer sehr rasch von statten, aber doch auch niemals so langsam, dass ein Sauerwerden des noch verdünnten Honigs zu befürchten wäre; die Verzögerung des Durchlaufens, über welche sich viele beklagen, hat nur in einer zu starken Consistenz des zu reinigen-

den Honigs und also in einer unzureichenden Verdünnung desselben durch Wasser seinen Grund. *(Arch. der Pharm. XXIII. S.* 226—228.)

Ueber Darstellung des Morphiums und seiner Salze, von Mohr.

Für die Ausarbeitung der *Pharm. universalis* musste sich der Verf. einer Revision der verschiedenen Morphinbereitungsarten unterziehen, welche ihn auf eine neue, allen andern vorzuziehende Methode führte. Er sagt darüber Folgendes:

Der französische Codex lässt das rohe Opium viermal nach einander mit seiner zehnfachen Menge kalten Wassers ausziehen, die Flüssigkeiten auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens verdampfen, dann mit Ammoniak versetzen und kochend fällen. Durch das Erkalten scheidet sich das Morphium in körnigen Massen aus, die zuerst mit kaltem Wasser abgewaschen werden. Das getrocknete Pulver soll nun durch zwölfstündige Maceration mit 65procentischem Weingeist seines Farbestoffes beraubt werden, und das nach Abgiessen des Weingeistes zurückbleibende durch Lösung in kochendem 85 procentischen Weingeist krystallisirt werden; und endlich sollen die erhaltenen Morphiumkrystalle durch Kochen mit Aether von ihrem Narcotingehalt befreit werden. Diese Methode ist weder zweckmässig, noch ökonomisch, ja nicht einmal sicher. Die Ausziehung durch Wasser ist zu loben, denn mit Wasser erschöpftes Opium gab auch an Säuren ferner kein Morphium ab. Man vergesse aber nicht, um rasch und vollständig zu extrahiren, scharf auszupressen, wodurch die Arbeit ungemein beschleunigt wird. Die Fällung mit Ammoniak geschieht in der Hitze, welches, wenn überhaupt mit Ammoniak gefällt werden soll, zu loben ist. Die vorläufige Abscheidung eines fetten Stoffes durch fractionirte Fällung mit Ammoniak, wie sie zuerst Hottot, nachher auch Preuss empfohlen hat, ist nicht aufgenommen; sie ist in der That auch nicht mit Schärfe ausführbar. Die Entfärbung des gefällten Morphiums durch schwachen Weingeist ist ein sehr unsicheres und wenig leistendes Verfahren. Man löst entweder ansehnliche Mengen von Morphium mit auf, oder lässt den grössten Theil des Farbestoffs zurück. Endlich ist die Entziehung des Narcotins durch Schwefeläther die unsicherste und kostspieligste Art, diesen Bestandtheil zu entfernen.

Die Vorschrift der preussischen Pharmacopoe, wonach das Narcotin durch Kochsalz gefällt wird, ist nicht mehr zu empfehlen, weil von ungeübten Händen auch leicht ein Theil des Morphiums mitgefällt wird.

Henry und Plisson's Methode, wonach der salzsaure Opiumauszug mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag aber in Salzsäure gelöst und die

Krystalle des salzsauren Morphiums durch Auspressen und mit Kohle gereinigt werden, ist, obgleich eine der ältesten, dennoch eine der besten Vorschriften, wonach narcotinfreies Morphium erhalten wird. Nur ist zu bemerken, dass das salzsaure Morphium aus einer stark gefärbten und mit fremden Substanzen verunreinigten Lauge sehr undeutlich und mit Harzmassen vermischt sich ausscheidet; ja nicht selten belegt sich der ganze Boden der Schale mit einer schwarzen harzigen Masse, ehe nur eine Spur salzsaures Morphium sich ausscheidet; diese kann nun durch Auspressen nicht entfernt werden, und es müssen alsdann wiederholte Krystallisationen die Reinigung bewirken, wobei um so mehr relativer Verlust eintritt, mit je kleineren Mengen man operirt. Endlich behält man eine sehr unreine morphiumhaltige Mutterlauge, aus der man diesen Körper sehr schwer zu Gute machen kann, indem die Kohle das einzige Hülfsmittel ist, womit die verunreinigenden Stoffe hinweggenommen werden sollen.

Die Anwendung von Aetzkali nach Wittstock ist im Grossen eigentlich noch nicht vorgekommen, sondern mehr als sehr empfindliche Reaction vorgeschlagen worden. Und ebenso ist Couerbe's Methode mit Kalk hauptsächlich zur quantitativen Analyse des Opiums empfohlen worden.

Mohr's Methode hat das eigenthümliche, dass sie das Morphium ohne Anwendung von Weingeist in feinkrystallinischer Form darstellt. Sie schliesst sich zunächst an Couerbe's Methode an, und hat vor dieser das besondere, dass das Morphium aus seiner Auflösung in Kalk durch festen Salmiak gefällt wird, ungefähr in der Art, wie Chenevix die Thonerde aus der alkalischen Lösung mit Salmiak fällte.

Das Smyrnaische Opium wird mit seinem dreifachen Gewichte Wasser in einem kupfernen Gefässe gekocht, bis die Opiummassen, die vorher gar nicht vertheilt wurden, sich mit einem Spatel zerdrücken lassen und sich vollkommen in der Flüssigkeit vertheilen. Durch das Kochen wird die mühselige Aufschliessung des Opiums und das Malaxiren mit den Händen *(Ph. Gall.)* ganz vermieden, und in einer halben Stunde können bedeutende Mengen Opium ganz aufgethan werden. Es leuchtet nicht ein, was man durch die Anwendung von kaltem Wasser erzielen wollte. Das aufgeschlossene Opium wird durch Leinwand colirt, und die abgetröpfelten Massen stark ausgepresst. Der halbtrockne Opiumkuchen wird noch zweimal mit 3 Th. Wasser gekocht und ausgepresst; darauf ist es ganz erschöpft. Nun wird $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des Opiums gebrannter Kalk, mit seinem 6 bis 8fachen Gewichte warmen Wassers zur Milch angerührt, indem man das Wasser auf einmal und nicht allmälig zusetzt, wodurch immer eine griesige Milch erzielt wird. Die Kalkmilch wird zum Kochen erhitzt und nun allmälig der Opiumauszug hinzugefügt, das Gemenge einige Minuten lang gekocht und

rasch durch Leinen colirt, ausgepresst, der Kalkkuchen noch zweimal ausgekocht und ebenso behandelt. Die erhaltenen Flüssigkeiten werden nun bei gelindem Feuer eingedampft, bis sie ungefähr noch das doppelte vom angewandten Opium betragen, durch ein Sternfilter filtrirt, zum Kochen erhitzt und in die Flüssigkeit so viel gepulverten Salmiak geworfen, dass der darin enthaltene Kalk vollkommen von der Salzsäure des Salmiaks gesättigt werden kann. Ein Ueberschuss von Salmiak schadet nichts. Es scheidet sich sogleich ein gelber Niederschlag ab, welcher beim Erkalten noch lange zunimmt und in körnig krystallinische Massen sich vereinigt. Diese sind vollkommen narcotinfrei. Sie werden in verdünnter Salzsäure gelöst, worin sie ganz löslich sind, und durch Eindampfen in Krystallform gebracht. Die Krystalle werden zwischen Leinwand scharf ausgepresst, die Mutterlauge noch einmal eingeengt und die Krystalle wiederum ausgepresst. Die zweite Mutterlauge wird bei einer neuen Operation von vorn herein dem Opium zugesetzt, oder, wenn aufgearbeitet werden soll, mit Kalk und Salmiak, wie oben, behandelt. Soll nun salzsaures Morphium dargestellt werden, so werden die ausgepressten Kuchen des salzsauren Morphiums einmal aufgelöst, etwa auch mit Kohle behandelt und von neuem krystallisirt. Zwischen weissem Löschpapier, und nicht frei hingelegt, getrocknet, werden sie blendendweiss erhalten. Soll dagegen reines Morphium dargestellt werden, so werden die ausgepressten Kuchen von salzsaurem Morphium in wenig heissem Wasser gelöst, in kochende Kalkmilch gegossen, filtrirt und mit Salmiak heiss gefällt, wobei sie vollkommen krystallinisch niederfallen. Sie werden nur noch mit destillirtem Wasser auf einem Filtrum abgewaschen. Es ist nicht unwesentlich zu bemerken, dass man nicht die Kalkmilch zum kochenden Opiumauszug setzen soll, weil sich sonst das Morphium, welches anfänglich ausgeschieden wird, an den heissen Wänden des Gefässes anschmelzt, während es, in den Kalk gegossen, sogleich mit einem Ueberschusse dieser Substanz in Berührung kommt; und also unmittelbar wieder in Lösung übergeht.

Es ist eigenthümlich, dass die Fällung des Morphiums mit Salmiak aus der Kalklösung immer schönere Krystalle giebt, als jene mit Salzsäure und Ammoniak besonders. Der *status nascens* des Ammoniaks scheint die Ursache dieser Abweichung zu sein. Die Krystalle sind um so deutlicher, je reiner von Farbestoffen die Laugen sind, so dass bei sehr unreinen Laugen auch wohl pulverige Niederschläge entstehen. Jedenfalls ist es ein Vortheil, den Salmiak trocken anwenden zu können, wodurch die Waschflüssigkeit um so kleiner bleibt.

Die Art, wie sich das Morphium ausscheidet, hängt ferner von der Concentration der eingedampften Kalkmorphiumlösung ab. Ist diese stark, so wird durch Zusatz von Salmiak sogleich ein starker Niederschlag erzeugt,

der durch einiges Kochen vollkommen krystallinisch wird; ist dagegen die Concentration geringer, so erscheint zuweilen im ersten Augenblicke gar keine Fällung, und erst später bemerkt man hier und dort einige Nadeln; nun aber bildet sich der Niederschlag mit rapider Schnelle, und nimmt nicht selten beim Absetzen die halbe Höhe der Flüss. ein.

Vor dem Kalke mit Knochenkohle zu entfärben ist unzweckmässig, weil der Kalk allein stärker als die Kohle entfärbt. Man kann auch den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag aus dem rohen Opiumauszug folgeweise mit Salzsäure, Kalk und Salmiak behandeln; es führt auch zum Ziele, aber nicht vortheilhaft, weil man die Anzahl der Operationen um eine vermehrt, ohne darum die beste gewählt zu haben.

Versuchsweise wurde rohes Opium mit Kalk gekocht und das Filtrat mit Salmiak gefällt. Der Niederschlag war gefärbter, als wenn der Opiumauszug angewendet wurde.

Es blieb nun noch zu bestimmen übrig, welche Morphiumpräparate in einer Pharmacopoe aufzunehmen seyen, und in welcher Reihenfolge deren Ableitung von einander festzustellen sei. In Deutschland und Frankreich ist das essigsaure Morphium, in England und dessen Colonien das salzsaure Morphium im Gebrauche am üblichsten. Der Verf. setzt das salzsaure Morphium als Hauptpräparat an die Stelle des essigsauren, und zwar aus folgenden Gründen:

1) das essigsaure Morphium ist nicht an seiner krystallinischen Form zu erkennen;
2) aus einem narcotinhaltigen Morphium bereitet, enthält es immer eine nicht unbedeutende Menge Narcotin;
3) es kann während des Eindampfens ungleich zersetzt werden, und dadurch in seinen Eigenschaften schwankend sein; ebenso ist es mit dem Austrocknen beschaffen, welches mehr oder weniger weit getrieben werden kann;
4) es löst sich nicht vollkommen mehr auf, sondern bedarf häufig eines Zusatzes einiger Tropfen Essigsäure, welche aber in Pulvern nicht anwendbar sind;
5) das salzsaure Morphium hat alle medicinischen Eigenschaften des essigsauren;
6) es kann unabsichtlich mit keinen fremden Stoffen vermengt sein, weil derjenige, welcher es auch zum erstenmale darstellt, entweder nichts oder das rechte Präparat erhält, dagegen bei der Darstellung des essigsauren Morphiums jedenfalls eine Salzmasse erhalten wird, sie mag rein sein oder nicht;
7) es ist leicht an seiner Krystallform zu erkennen, zersetzt sich nicht

mit der Zeit, erhält an der Luft eine gleichmässige Trockenheit, löst sich vollständig wieder auf, und ist am leichtesten und bestimmtesten darzustellen.

Aus diesen Gründen ist nun das salzsaure Morphium als Präparat ersten Ranges aufgestellt worden; aus ihm wird als Präparat zweiten Ranges das reine Morphium dargestellt, und aus diesem, ebenfalls als Präparate zweiten Ranges, das essigsaure und schwefelsaure Morphium, welche übrigens ganz entbehrlich sind, und nur im Sinne der Vollständigkeit der *Pharm. universalis* aufgenommen sind. *(B. R. XXI. S.* 239 — 302.)

Untersuchung der Citronenkerne, von Bernays.

Ausser fettem Oel, Emulsin, citronens. Kali und Faserstoff fand der Verf. in den einigermassen antifebrilisch wirkenden Citronenkernen noch einen eigenthümlichen, stickstoffhaltigen, subalkaloidischen Bitterstoff, das Limonin.

Die von anhängender Säure völlig befreiten Samen von *Citrus medica* wurden getrocknet und zuerst von der äussern strohgelben, dann von der innern weichen Haut befreit. Beim Zerkauen der äussern Haut ist ausser dem schleimigen kein eigenthümlicher Geschmack zu bemerken. Der schleimbildende Bestandtheil ist in so beträchtlicher Menge vorhanden, dass eine Drachme der trocknen äussern Samenhaut mit zwei Unzen kalten Wassers geschüttelt einen dicken zähen Schleim gab, welcher auf Zusatz von Boraxlösung anfangs dünnflüssig wurde, in Verlauf von 24 Stunden aber zu einer durchsichtigen steifen Gallerte erstarrte.

Die innere Samenhaut ist fast geschmacklos, nur unbedeutend bitter; der bittere Bestandtheil scheint ihr nicht eigenthümlich, sondern nur anhängend zu sein. Werden diese Häutchen mit Weingeist ausgezogen, so erhält man nach Verdampfung desselben nur sehr wenig eines harzigen Rückstandes.

Zwei Unzen entschälter Citronensamen wurden fein zerstossen. Die zerriebene Masse wurde in eine kleine Retorte gebracht und im Wasserbade erhitzt. Als Destillat erhielt man 3 Drachmen eines geschmacklosen Wassers, dessen Geruch an frischgebackenes Brod erinnerte. Nach beendigter Destillation war die Masse in der Retorte nicht mehr weiss, sondern durch das aus seiner Verbindung herausgetretene fette Oel gelb und fettig.

Man bemerkte, dass, ungeachtet das Destillat nicht im Geringsten bitter schmeckte, die rückständige Masse bedeutend von ihrer anfänglichen Bitterkeit verloren hatte. Durch Behandlung mit Aether und Alkohol entwickelte sich die Bitterkeit wieder vollständig.

Durch heissen Aether wurden ungefähr 3 Drachmen eines gelben fetten

Oels extrahirt, welches einen ausgezeichnet bittern Geschmack hatte. Durch wiederholtes Schütteln mit wässrigem Weingeist ging die Bitterkeit in diesen über und das Oel verlor dabei seinen Geschmack. Es besass jetzt eine dem Olivenöle gleiche Farbe und schmeckte milde; es war leichter als Wasser, in Aether leicht löslich, schwieriger in Alkohol von 90 p. c. Bei 0° R. trennte es sich in ein festes und ein flüssiges klares Oel. In Schnee und Eis erstarrte es zu einer weissen festen Masse. Wurde das seiner Bitterkeit nicht beraubte Oel zum Sieden erhitzt, so behielt es nachher seinen Geschmack noch immer bei.

Die von dem Oele abgesonderte bitterschmeckende weingeistige Flüss. bedeckte sich beim Verdampfen des Alkohols mit einem Häutchen, und nach einiger Zeit fand man den bittern Bestandtheil theils in kleinen weissen Blättchen, und theils als Haufwerk von Kryställchen ausgeschieden. Beim weitern Verdampfen der davon abfiltrirten, mehr wässrig gewordenen Flüss. schied sich kein Bitterstoff mehr aus.

Auf die angegebene Weise erhält man aber bei weitem nicht allen in den Citronenkernen enthaltenen Bitterstoff. Denselben vollständig abzuscheiden, wurde mit Vortheil folgende Methode angewendet: Die Kerne wurden gut gereinigt, unentschält in einem Messingmörser mit wenig Wasser so lange verarbeitet, bis sich in der teigartigen Masse keine ganzen weissen innern Kerntheile mehr fühlen liessen. Die Masse wurde dann mehrmal mit starkem Alkohol kalt angerührt, und dieser Auszug filtrirt. Das Filtrat hatte nicht nöthig, entfärbt zu werden, denn es war nur schwach hellgelb. Als man den Alkohol davon wieder abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit kochendheiss filtrirt hatte, schied sich der Bitterstoff, Limonin, theils als weisses Pulver und theils in krystallinischen Blättchen wieder aus. Die von dem Bitterstoffe abfiltrirte wässrige Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdunsten eine bräunliche Salzmasse, die mit grosser Begierde Wasser aus der Luft anzog und citronensaures Kali als Hauptbestandtheil enthielt.

Das Limonin, in geringer Menge gekostet, ist von starkem, rein bitterem Geschmacke, fast unlöslich in Wasser und Aether, aber leicht löslich in Alkohol; auch von verdünnten Säuren wird es aufgelöst, wenn daher das Wasser, worin man es aufzulösen versucht, nur eine Spur Salzsäure enthält, so erfolgt eine merkliche Auflösung. Die weingeistige Solution wird von Galläpfeltinctur nicht getrübt; mit Kohlenstickstoffsäure giebt sie aber einen gelben Niederschlag. Beim Verkohlen entwickelt das Limonin einen animalisch brenzlichen Geruch, und mit etwas frisch geglühtem ätz. Kalk gemengt und in einer Glasröhre erhitzt, gab es Ammoniak von sich. Zu den Alkaloiden im engern Sinne scheint dieser Bitterstoff nach Buchner's Bemerkung nicht zu gehören; in verdünnter Salzsäure löst er sich weniger

leicht als in Alkohol, und die saure Solution wird, mit Ammoniak neutralisirt, nicht getrübt; diese neutrale Flüssigkeit trübt sich indessen mit Gerbesäure und färbt sich damit sogleich violett. Wird die salzsaure Solution zur Trockne abgeraucht und der scharf ausgetrocknete Rückstand wieder in Weingeist aufgelöst, so giebt diese Solution mit salpeters. Silber eine kaum merkliche Trübung. In conc. Schwefelsäure löst sich das Limonin mit gelber Farbe auf, und diese Auflösung ändert sich bald ins Gelbbraune, endlich ins Schwarzbraune bei mässigem Erwärmen. Die Auflösung in Salpetersäure färbt sich beim Erwärmen gleichfalls gelb unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen. In wässrigem Ammoniak scheint das Limonin unauflöslich zu sein. *(B. R. XXI. S.* 306 — 315.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Für Pharmaceuten.

Wenn das pharmaceutische Institut zu Berlin in wissenschaftlicher Beziehung noch immer allen billigen Anforderungen entsprach — die Zahl der Mitglieder betrug im vergangenen Jahre neun und zwanzig — so blieb doch in anderer Hinsicht noch Manches zu vervollkommnen. Nachdem ich mein Augenmerk auch hierauf gerichtet, es namentlich dahin gebracht habe, dass von jetzt an Jeder ein Zimmer allein bewohnt, wird es in Zukunft auch Jedem anheim gestellt sein, ob er für seine Beköstigung selbst sorgen, oder, wie es bisher ausschliesslich der Fall gewesen, mir diese mit überlassen will. Indem ich mir schmeichle, dass die Anstalt durch diese Einrichtungen sich noch mehr empfehlen werde, mache ich Pharmaceuten, die sich ihrer Studien und event. Prüfungen wegen nach Berlin begeben wollen, von Neuem auf das pharmaceutische Institut mit dem Bemerken aufmerksam, dass ich gern bereit bin, die nach den erwähnten Verhältnissen modificirten, überaus billigen Bedingungen auf portofreie Briefe mitzutheilen.

Professor Dr. Lindes.

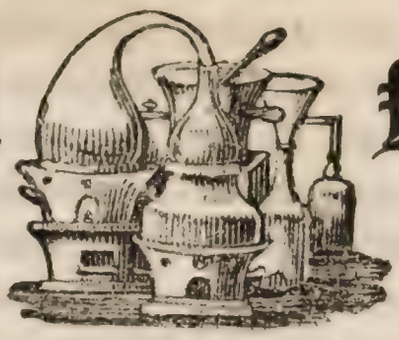
Das pharmaceutische Institut in Bonn

empfiehlt der Unterzeichnete der fortwährenden regen Theilnahme beim Beginne eines neuen Wintersemesters.

Dr. Clamor Marquart.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



5. Septbr. 1840. № 36.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Casein, von Simon. — Fossile Harze, von Forchhammer. — Mittel, bittern Geschmack und Moosgeruch des isländischen Mooses zu entfernen, von Davidson. Lampensäure, von Marchand. — Protein der Krystalllinse, von Mulder. — Versuche über Gährung, von Ure. — Einwirkung der Salpetersäure auf Merkaptan, nach Löwig.

Kl. Mitth. Ameisensäure im Terpentinöl. — Jodgehalt der Potasche.

Ueber Casein, von F. Simon.

Bekanntlich hat Mulder die wesentliche Natur des Caseins als Proteinverbindung nachgewiesen. (Siehe dessen unten folgende Abhandlung.)

Man bezeichnet den Stoff im Allgemeinen als Casein, dessen saure Lösung von Kaliumeisencyanür, dessen neutrale von Essigsäure und Milchsäure und, enthält sie Milchzucker, auch von Kälberlaab gefällt wird, und beim Erhitzen sich mit einer Haut überzieht, welche in Wasser nicht oder unvollkommen, leicht in Essigsäure gelöst wird. Diese Reactionserscheinungen beobachtet man nicht allein beim Käsestoff der Kuhmilch und Frauenmilch, sondern auch beim Globulin und bei dem Stoff, der mit Eiweiss zusammen die Krystalllinse constituirt und den der Verf. Casein der Krystalllinse genannt hat; vielleicht wäre aber der Ausdruck Krystallin wegen seiner Kürze vorzuziehen. Diese verschiedenen Caseinarten weichen in ihren Eigenschaften unter einander ziemlich ab; so ist es bekannt, dass das Casein der Frauenmilch von Säuren weniger vollkommen niedergeschlagen wird, als das der Kuhmilch, dass es von Kälbermagen sehr unvollkommen gefällt wird, was der Verf. z. Th. auf Rechnung des grösseren Alkaligehaltes der Frauenmilch schiebt. Alle Caseinarten sind in Spiritus etwas löslich, und zwar viel mehr in heissem als in kaltem, daher sich die heisse klare Lösung beim Erkalten trübt; am löslichsten ist das der Krystalllinse.

Das Casein der Krystalllinse stellt man dar, indem man die Krystalllinse so fein wie möglich durch Reiben zertheilt und in Wasser löst. Durch

Kochen wird alsdann das Albumin coagulirt, das Ganze zur Trockne abgedampft und das feine weisse Pulver einige Male mit kochendem Aether extrahirt. Man kocht nun mit Alkohol von 0,925 aus, so lange sich dieser beim Erkalten noch trübt. In dem Alkohol ist nun das Casein gelöst. Man verdampft den Alkohol und fügt Wasser hinzu, um das Casein in Wasser zu lösen, worauf man, nachdem filtrirt worden, eine klare Flüssigkeit erhält, die sich beim Abdampfen mit einer Haut von coagulirtem Casein überzieht. Das Casein ist getrocknet ein weisses Pulver, das sich, wie alle Caseinarten, nicht wieder vollkommen in Wasser löst, da ein Theil in coagulirten Zustand übergegangen ist. In starkem oder absolutem Alkohol ist es unlöslich, löslich in verdünntem und ungleich stärker in kochendem als in kaltem. Mit Kälberlaab zusammen der Brutwärme ausgesetzt, coagulirt es nicht; fügt man aber eine concentrirte Lösung von Milchzucker hinzu, so erfolgt nach 5—6 Stunden eine Fällung des Caseins, und zwar nicht wie durch Säuren in Flocken, sondern als zusammenhängende Masse. Die Flüssigkeit reagirt dann sauer und riecht nach saurer Milch. Gegen Reagentien verhält es sich im Allgemeinen wie das Casein der Kuhmilch, ist aber noch empfindlicher gegen verdünnte Säuren, besonders gegen Essigsäure, Milch- und Schwefels. Fette Oele und Kreosot coaguliren es zum Theil, erstere wahrscheinlich in der Art, dass sich um jedes Fettkügelchen eine Hülle von coagulirtem Casein bildet, daher die Oelkügelchen nicht zusammenfliessen können, wie dies auch bei der Milch der Fall ist.

Das Globulin oder Casein des Blutes hat der Verf. nie ganz von Hämatin befreit darstellen können. Das faserstofffreie Blut wird gekocht, um das Albumin zu coaguliren, und zur Trockne eingedampft. Aus dem zu Pulver geriebenen Rückstande zieht man mit kochendem Aether das Fett und kocht dann einige Male mit Alkohol von 0,915 aus. Diese alkoholische, heiss klare, beim Erkalten aber sich trübende Lösung setzt nach einiger Zeit reichlich rothe Flocken von Globulin und Hämatin ab. Man wäscht diese Flüss. mit kaltem Alkohol, um die extractiven Materien zu entfernen. Hierauf übergiesst man sie mit Alkohol von 0,845, dem auf die Unze etwa 6—8 Tropfen Schwefelsäure zugefügt sind, und erhitzt, bis sich eine dunkelrothe Auflösung gebildet hat, welche man noch heiss in ein Gefäss giesst, das etwa das dreifache Volumen kalten Alkohols enthält. Aus dieser Lösung scheidet sich ein ziemlich weisses schwefelsaures Globulin ab, das durch nochmaliges Lösen in kochendem Alkohol von 0,925 und Zusammenmischen der heissen Lösung mit einer grösseren Quantität starken kalten Alkohols, so viel als es möglich ist, aber nicht vollkommen von Hämatin befreit wird. Es erscheint dieses schwefelsaure Globulin nun fast völlig weiss, getrocknet aber ist es ein graues Pulver, das sich in Wasser mit gelbröthlicher Farbe

löst. Verbrennt man es, so erhält man eine gelbrothe, ziemlich eisenreiche Asche. Um es von Schwefelsäure zu befreien, reibt man es feucht mit sehr fein präperirtem Marmor zusammen und kocht es mit etwas destillirtem W. Es giebt nun zwar seine Schwefelsäure ab, ist aber nicht löslich in Wasser, wohl aber in heissem Alkohol von 0,925; mit diesem trennt man es vom Kalk. Die alkoholische Lösung hat eine deutlich rothe Farbe, wieder ein Zeichen der Gegenwart des Hämatins. Alle Eigenschaften des abgeschiedenen Globulins, wodurch es sich vom Casein unterscheidet, sind solche, die dem Hämatin eigenthümlich sind. Auch das Globulin wird von den verdünnten Säuren gefällt. Man kann auf die Art durch Essigsäure die Blutkörperchen coaguliren, und sie geben dann einen grossen Theil ihres Hämatins ab. Eine Lösung von schwefelsaurem Globulin überzieht sich beim Verdampfen mit einer sich stets erneuernden Haut wie die des Caseins. Mischt man Blut mit so viel Wasser, dass die Blutkörperchen unter dem Mikroskop nicht mehr zu erkennen sind, fügt Kalbsmagen hinzu und stellt das Ganze in die Brutwärme, so findet keine Coagulation statt. Setzt man aber eine concentrirte Lösung von Milchzucker hinzu, so tritt nach 10—12 Stunden die Coagulation ein. Es scheidet sich das Globulin theils in grossen röthlichen Flocken, theils in einer den Kalbsmagen umhüllenden Masse ab. Die Flüss. enthält fast sämmtliches Hämatin gelöst, riecht nach saurer Milch und reagirt sauer. Der Verf. befreite das Casein auf zwei Arten vom Milchzucker, nämlich durch Alkohol und Schwefelsäure; das schwefelsaure Casein wurde mittels Marmor zerlegt. Auf beide Weisen erhielt man Lösungen, die einen ziemlich reichen Gehalt an Casein besassen; die aus dem schwefelsauren Casein dargestellte enthielt auch Kalk. Wurden sie mit Kalbsmagen zusammen der Brutwärme ausgesetzt, so entstand keine Coagulation. Zu einem Theile der Lösung, welche aus dem schwefelsauren Casein bereitet war, fügte man Milchzucker und Kalbsmagen. Es trat nach 13 Stunden eine Fällung ein. Die Flüssigkeit reagirte sauer und enthielt kein Casein mehr; die ohne Milchzucker behandelte reagirte alkalisch und enthielt noch ihr Casein.

Aufmerksamkeit verdient das Verhalten des sogenannten reinen Caseins, welches durch Digestion des schwefelsauren Caseins, oder der Verbindung des Caseins mit anderen Säuren mittels kohlensaurem Kalk oder Baryt gewonnen wird. Es ist dieses keineswegs reines Casein, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach eine chemische Verbindung desselben mit Kalk oder Baryt. Beim Erwärmen trübt sich die Lösung des Caseins, welche aus schwefelsaurem, milchsaurem und essigsaurem Casein durch Digestion mit kohlensaurem Kalk und Baryt dargestellt wurde, und klärt sich wieder beim Erkalten. Man kann diese eigenthümliche Erscheinung öfter wiederholen. Auch das

durch Kalbsmagen coagulirte Casein gab, mit Marmor digerirt, eine Lösung, in der etwas Casein und Kalk enthalten war. Wird statt des Kalkes Baryt angewendet, so erhält man entweder kein Casein in der Lösung, oder so geringe Spuren, dass sie leicht dem Beobachter entgehen können; es ist jedoch in diesem Falle die Anwesenheit von Baryt ein sicheres Zeichen von dem Zugegensein des Caseins in der Lösung.

Der Verf. hat das Blei- und Kupfercaseat aus der Kuhmilch dargestellt und untersucht. Bei dem Bleicaseat wurde die absolut trockne Verbindung gewogen und geglüht, bis ein gelblicher Rückstand blieb, wieder gewogen und der Rückstand mit Ueberschuss von kohlensaurem Natron im Platintiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse, in Wasser gelöst, hinterlässt Bleioxyd und enthält in der Auflösung schwefelsaures und phosphorsaures Natron. Die Bestimmung dieser beiden Säuren geschah durch Baryt. Das Kupfercaseat zerlegte man so, dass man das trockene und gewogene Caseat glühte, wog, den Rückstand mit Salpetersäure löste, das Kupfer durch kaustisches Kali fällte und aus der neutralisirten Lösung die Schwefelsäure und Phosphorsäure auf bekanntem Wege schied und bestimmte.

Zur Zerlegung der Kupferverbindung, welche man erhält, wenn man Kuhmilch mit phosphorsaurem Kupferoxyd präcipitirt und zu der abfiltrirten Flüssigkeit so viel Spiritus setzt, als eben nöthig ist, um die hellgrün gefärbte Verbindung von organischer Materie mit Kupferoxyd etc. zu fällen (wobei das schwefelsaure Kupferoxyd, welches zugleich in der Flüssigkeit gelöst ist, noch nicht niedergeschlagen wird), verfuhr man, wie folgt: Die Verbindung wurde gewaschen, getrocknet und geglüht. Den Rückstand löste man in Salpetersäure und fällte das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas. Da nun die Flüssigkeit noch Kalk, Magnesia, Phosphorsäure und Schwefels. enthielt, so verdampfte man, schied die Erden durch Schmelzen mit kohlens. Natron und verfuhr dann auf bekannte Weise.

100 Bleicaseat enthalten:		100 Kupfercaseat enthalten:	
Casein	72,00	Casein	91,00
Bleioxyd	8,48	Kupferoxyd	4,03
Phosphorsaures Bleioxyd	18,38	Phosphorsaures Kupferoxyd	4,69
Schwefel	0,38	Schwefel	0,11

100 Theile Casein würden also im Verhältniss stehen beim Bleicaseat mit 11,79 Bleioxyd und beim Kupfercaseat mit 4,428. Es sind diese Quantitäten, betrachtet man ihren Sauerstoff, sehr annähernd Aequivalente. Dahingegen ist in dem Kupfercaseat die Quantität gefundener Phosphorsäure und Schwefelsäure nur $\frac{1}{3}$ von der, die man im Bleicaseat auffand; und diese letztere fällt grösser aus, als sie Mulder beobachtete, wogegen der Schwefel wieder der von Mulder gefundenen Menge sich nähert. Ueber die ge-

ringeren Quantitäten Phosphorsäure und Schwefelsäure, welche das Kupfercaseat im Verhältniss zu dem Bleicaseat zeigt, giebt eine Beobachtung Aufklärung, die zwar schon früher gemacht, aber noch nicht gehörig verfolgt und gewürdigt worden ist. Schlägt man Milch mit schwefelsaurem Kupferoxyd im Ueberschuss nieder, so findet man in der vom gefällten Caseat ablaufenden Flüssigkeit eine grosse Menge organischer Substanz. Man schied diese, indem man so lange zu der blauen abfiltrirten Flüssigkeit Alkohol von 0,833 setzte, bis sich ein flockiger voluminöser Niederschlag bildete. Da die über diesem stehende Flüssigkeit noch blau gefärbt war und da sich keine Krystalle absonderten, so schloss man, dass das schwefelsaure Kupfer noch gelöst erhalten wurde. Aus der vom Bleicaseat ablaufenden Flüssigkeit konnte durch Alkohol nur ein sehr geringer Niederschlag erhalten werden. Die Niederschläge wurden filtrit und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Sie lösten sich noch feucht in Wasser; waren sie getrocknet, nicht oder sehr unvollkommen.

Die Kupferverbindung fand man folgendermassen zusammengesetzt:

Verbrennbare Materie (Casein)	68,00
Kupferoxyd	1,27
Phosphorsaure Kalkerde	3,42
Schwefelsaure Kalkerde	10,98
Schwefelsaures Kupferoxyd	6,29
Schwefelsaure Magnesia	8,81

Von der durch Alkohol gefällten Bleiverbindung erhielt der Verf. nur 0,2 Grm., welche beim Verbrennen 0,015 weissgelbliche Asche gaben. In dieser fand er Blei, Kalk, Magnesia, keine Schwefelsäure und sehr wenig Phosphorsäure. Was also das Kupfercaseat weniger an Phosphorsäure und Schwefelsäure enthält, wird in der durch Alkohol gefällten Verbindung wieder gefunden, wo hingegen die durch Alkohol gefällte Bleiverbindung fast frei von diesen Säuren ist. *(J. f. prakt. Chem. XIX. p. 257—264; Siehe auch des Verf. „angewandte medicinische Chemie, Berlin 1840. 8.“)*

Ueber fossile Harze, von Forchhammer.

Folgende, an dänischen Vorkommnissen vom Verf. gemachte Beobachtungen sind ohne Zweifel von grossem Interesse für die Beurtheilung der Entstehung und Natur ähnlicher Substanzen. Steenstrup fand bei seinen neuen Untersuchungen über die fossilen Fichten in den Sümpfen von Holtegaard eine Substanz, welche schon früher von dänischen Gelehrten beobachtet wurde. Forchhammer hielt sie erst für Scheererit, aber durch die chemische

Untersuchung ergab sich, dass zwei Substanzen in diesen fossilen Fichtenstämmen ausgeschieden vorkommen und dass keine von ihnen mit dem Scheererit nach der Analyse von KRAUS übereinstimmt.

Tekoretin nennt F. die eine dieser zwei Substanzen, welche in grossen hemiprismatischen Krystallen krystallisirt, bei 45° C. schmilzt und ungefähr beim Kochpunkte des Quecksilbers siedet. Sie ist unlöslich in W., leicht löslich in Aether und schwer löslich in Alkohol, selbst wenn derselbe bis zum Kochen erhitzt wird. Bei 5° C. löst Alkohol von 88 p. c. Tr. nur 0,23 davon auf, also $\frac{1}{4}$ p. c. Die Formel des Tekoretins ist $C_5 H_9$ und es besteht aus 87,19 Kohlenstoff und 12,81 Wasserstoff. Das Phylloretin ist gleichfalls ungefärbt und krystallisirt in glimmerartigen Blättern, deren Krystallsystem sich nicht bestimmen lässt. Sein Schmelzpunkt ist bei 86—87° C., sein Kochpunkt ungefähr der des Quecksilbers. Es ist etwas leichter in Alkohol löslich als Tekoretin.

Die Zusammensetzung des Phylloretins ist:

C	90,22	90,12	90,70	20	90,74
H	9,22	9,26	9,30	25	9,26

Diese beiden Substanzen finden sich in den Intercellulargängen des Baumes vereinigt, zwischen Holz und Rinde, kurz überall, wo im Baume eine Höhlung gewesen ist, in welcher sie sich haben ansammeln können. Sie bilden wirkliche kleine Gangausfüllungen, und da sie sich nicht mit dem flüchtigen Boloretin und Xyloretin vereinigt finden, ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass sie sublimirt sind; sie sind also aus Terpentinöl = $C_{20} H_{32}$ durch eine andere Vertheilung der Bestandtheile gebildet. Tekoretin ist ein Terpentinöl-Hydrür.

Keine dieser beiden Substanzen geht chemische Verbindungen ein, aus welchen ihre Atomenzahl bestimmt werden könnte. Sie nehmen beide Chlor auf und geben dabei Wasserstoff ab. Das Tekoretin giebt auf diese Weise zwei Verbindungen, welche es trennen, so dass ihre Zusammensetzung mit Genauigkeit angegeben werden könnte, dem Verf. bis jetzt nicht geglückt ist. Die eine ist vielleicht $C_4 H_3 Cl$, die andere $C_{10} H_{16} Cl_2$. Die Verbindungen des Phylloretins hat der Verf. noch nicht untersucht.

Wenn man das fossile Fichtenholz mit Weingeist extrahirt und die Lösung eindampft, so erhält man eine braune Flüssigkeit, welche, nachdem der Alkohol abdestillirt ist, nur in Aether theilweise gelöst werden kann. Die braune ätherische Flüssigkeit setzt bei langsamer Verdampfung eine Menge Krystalle ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen weiss erhalten werden können. Der Verf. nennt diesen Stoff Xyloretin. Die Krystalle desselben scheinen dem prismatischen System anzugehören. Es ist löslich in Alkohol und Aether, aber nicht in W. Es schmilzt bei 165° C.

Seine Zusammensetzung, wenn es bei 100° getrocknet wird, ist:

C	79,09	78,57	40	78,76
H	10,93	10,81	68	10,92
O	9,98	10,62	4	10,32

Xyloretin-Silberoxyd, bei 100° getrocknet, besteht aus:

C	56,04	40
H	7,74	68
Ag	25,89	1
O	10,33	5

1 At. Xyloretin ist hiernach also $C_{40}\ H_{68}\ O_4$.

Das Xyloretin ist ein Hydrat, denn mit Kalium geschmolzen giebt es Wasserstoff ab und es bildet sich eine Verbindung von Kalk mit der zurückgebliebenen Substanz. Wenn man Xyloretin-Silberoxyd erhitzt, welches bei 100° getrocknet wurde, so entwickeln sich Wasserdämpfe, ehe es anfängt sich zu bräunen. Die Zusammensetzung des wasserfreien Xyloretins ist deshalb wahrscheinlich $C_{40}\ H_{66}\ O_3$.

In den grossen Torfmooren in Jütland findet sich eine Torfart, welche man dort Lyseklyn nennt; es ist dies gleichsam die Kennelkohle der Torfmoore, welche sich durch ihre stark leuchtende Flamme auszeichnet und von den Einwohnern zur Erleuchtung benutzt wird, wie die Kennelkohle in England. Wenn man diese Substanz mit starkem Alkohol auskocht und die kochende Flüssigkeit filtrirt, so scheidet sich bei der Abkühlung ein weisses Pulver aus, welches durch wiederholte Auflösung gereinigt werden kann. Es krystallisirt nicht, sondern scheidet sich pulverförmig aus der erkaltenden Flüssigkeit ab. Derselbe Stoff wird bei der Behandlung des fossilen Fichtenholzes mit kochendem Alkohol erhalten, und man findet es nicht selten fast rein als eine gelbgraue erdige Substanz in hohlen fossilen Fichtenstämmen. Diese Verhältnisse, in Vereinigung mit der chemischen Analyse, machten es sehr wahrscheinlich, dass die Lyseklynlager in Jütland auch von fossilen Fichtenstämmen herrührten, und deshalb müssten es die Fichtennadeln sein, welche jenen Stoff bildeten, den der Verf. wegen seines erdartigen Aussehens Boloretin genannt hat. Steenstrup, welcher auf Ansuchen des Verf. den Lyseklyn mit dem Mikroskope untersuchte, fand, dass er die Zellen der Fichtennadeln enthielt. Das Boloretin findet sich schon in den frischen Nadeln gebildet, und der Verf. glaubt beobachtet zu haben, dass seine Menge gegen den Winter zunimmt; im Frühjahr fand er mehr als im Sommer und die grösste Menge erhielt er aus Tannenzweigen, welche zur Weihnachtszeit abgehauen waren. Das Boloretin von frischen Tannennadeln schmolz bei 75° und das aus abgefallenen Nadeln bei 76¼°; Boloretin aus dem Lyseklyn schmolz dagegen erst bei 79,4° C.

Die Analyse des Boloretins von frischen Tannennadeln ergab:

H	11,01	66	10,92
C	81,59	40	81,12
O	7,40	3	7,96

Das Boloretin des Lyseklyn scheint dieselbe Zusammensetzung zu haben, doch behält sich der Verf. vor, seine Analysen hierüber bekannt zu machen, sobald er sie wiederholt hat, da es nicht geglückt ist, den Stoff hinlänglich rein zu erhalten. Die Zusammensetzung des Boloretins ist dieselbe wie die des Betulins nach Hess, mit welchem es auch alle Eigenschaften gemein hat, mit Ausnahme des Schmelzpunktes von 200°. Das Boloretin ist dadurch interessant, dass es eine Verbindung ist, zu welcher die Holzarten leicht übergehen und welche den zerstörenden Einwirkungen am längsten widersteht. Der erdige Retinasphalt von der Wetterau ist Lyseklyn, der Retinasphalt von Bovey enthält eine Quantität eines ähnlichen Stoffes, welcher sich pulverförmig absetzt, wenn eine alkoholische Auflösung abgekühlt wird. Ein ähnlicher Stoff macht einen mehr oder weniger grossen Bestandtheil alles Bernsteins aus.

Bei der Behandlung des eingetrockneten alkoholischen Extracts des fossilen Fichtenholzes, aber besonders von dessen Rinde, durch Aether, bleibt eine braune, in Aether unlösliche Substanz zurück, die aber von Alkohol gelöst wird. Der Verf. nannte sie Pyrrhoretin, bis er fand, dass es eine chemische Verbindung von Boloretin und der Humussäure des Torfes sei. Diese Verbindung wird zersetzt, wenn man sie in Weingeist von 90 p. c. auflöst und so viel Aether hinzusetzt, als die Flüssigkeit aufnimmt, ohne unklar zu werden, und darauf eine concentrirte Lösung von Ammoniak hinzusetzt. Hierdurch wird humussaures Ammoniak gefällt und Boloretin bleibt aufgelöst. Die Humussäure scheint in dieser Verbindung dieselbe zu sein, wie die des Torfes. Der Verf. fand dafür die Formel $C_5 H_5 O_3 = C_{50} H_{50} O_{30}$, und für die Verbindung derselben mit Kupferoxyd $C_{50} H_{50} O_{30} Cu + H_4 O_2$. Sie ist verschieden von Malaguti's Humussäure, deren Formel $C_2 H_2 O$ ist, ferner von Peligot's Humussäure, welche $C_{27} H_{28} O_6$ zur Formel hat, und von einer vierten Art Humussäure, welche der Verf, durch die Einwirkung stark kochender Salpetersäure auf organische Substanzen erhalten hat. Die verschiedenen Arten von Humussäure scheinen dem Gerbstoffe auch darin ähnlich zu sein, dass sie leicht mit andern organischen Stoffen Salzverbindungen eingehen, deren Natur nur mit Schwierigkeit entdeckt werden kann. *(J. f. prakt. Chem. XX. p.* 459 — 464.)

Ueber die Mittel, bittern Geschmack und Moosgeruch des isländischen Mooses zu entfernen, von Davidson.

Westring hat für diesen Zweck bekanntlich das einfach kohlensaure Kali empfohlen. Der Verf. hat die Wirksamkeit des Aetzkalis, Kalks und Chlorkalks in dieser Beziehung geprüft.

Er nahm 4 Pfund einfach kohlensaures Kali (Potasche) und 4 Pfund frisch gebrannten Kalk. Er liess den Kalk zerfallen, indem er etwa ein Drittel seines Gewichtes Wasser darauf spritzte, und brachte ihn mit dem kohlensauren Kali in eine grosse Flasche, zugleich mit 4 oder 5 Gallonen Wasser. Er verkorkte die Flasche fest und schüttelte sie mehrmals innerhalb 24 Stunden, goss darauf die klare Flüssigkeit ab und brachte sie auf 112 Pfd. isländisches Moos. Hierauf goss er wieder Wasser in die Flasche und schüttelte sie, um das ganze darin zurückgebliebene Alkali zu erhalten, und brachte auch dieses Wasser auf das isländische Moos, und ausserdem noch mehr Wasser, so dass das Moos ganz davon bedeckt wurde. Das Einweichen des Mooses muss ungefähr 14 Tage dauern, die Zeit aber kann je nach den Umständen länger oder kürzer sein, und seine Beschaffenheit kann man erkennen, wenn man ein kleines Stück aus dem Gefässe nimmt, es wäscht und es eine Minute oder noch länger kaut. Das Moos durch Pressen von seiner Feuchtigkeit zu befreien ist nachtheilig, da ein Theil der stärkehaltigen Substanz dadurch ausgepresst wird. Man darf daher das W. blos davon ablaufen lassen, ehe man es trocknet. Man darf nur eine so geringe Menge Wasser als möglich zum Auflösen des Kali's anwenden, denn eine starke Auflösung zieht den bittern Stoff besser aus, als eine schwache. Es ist daher vortheilhaft, das Moos in kleine Stücke zu zertheilen, da es in dieser Gestalt weniger Raum einnimmt. Die angemessenste Menge von kohlensaurem Kali beträgt 1 Theil auf 28 Theile isländisches Moos. Wünscht man aber eine schnellere Wirkung, so muss man noch mehr von dem Alkali nehmen.

Auch Kalk kann zum Ausziehen des bittern Stoffes gebraucht werden. Wird isländisches Moos mit ungefähr dem fünften oder sechsten Theile seines Gewichts gebranntem Kalk eingeweicht, die erforderliche Menge Wasser zugesetzt, um es zu bedecken, und das Ganze häufig umgerührt, so wird ihm der bittere Stoff in einer Woche entzogen. Die wässrige Flüssigkeit erhält eine dunkelbraune Farbe, besitzt aber nach beendigtem Einweichen kaum einigen bittern Geschmack. Der Kalk scheint eine theilweise Zersetzung des bittern Stoffes zu bewirken. Er scheint nur sehr wenig von den andern löslichen Stoffen des Mooses aufzulösen, denn nach Abdampfen eines Theiles der Flüssigkeit erhielt man blos einen kleinen Rückstand.

Das isländische Moos selbst erhält durch die Wirkung des Kalkes ein härteres Gewebe und nimmt eine röthliche Farbe an. Die erste Eigenschaft, nämlich die Härte, wird durch Einweichen in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser beseitigt, so wie auch die rothe Farbe durch sie vermindert, obwohl nicht gänzlich entfernt werden kann. Man kann folgendes Verfahren anwenden, wenn man sich des Kalkes, der wohlfeiler als Kali ist, bedient.

Man nimmt 112 Pfund isländisches Moos, 6 Pfund frisch gebrannten Kalk und so viel Wasser, dass es das Ganze bedeckt, lässt es ungefähr eine Woche darin weichen, indem mam häufig umrührt. Nach beendigtem Einweichen bringt man das Moos auf ein Sieb oder ein Tropfbret, in dem sich Löcher befinden, die gross genug sind, um den Kalk durchgehen zu lassen, während das Moos zurückbleibt. Darauf giesst man kaltes Wasser darauf, bis es völlig gewaschen ist. Das Moos muss nachher in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser eingeweicht, wieder mit Wasser gewaschen, ohne es zu pressen, und zuletzt getrocknet werden. Gebrannter Kalk besitzt auch die Eigenschaft, den Moosgeruch in weit grösserem Masse zu entfernen, als Kali, und in dieser Hinsicht hat er einige Vorzüge.

Die Wirkung von Chlorkalk auf isländisches Moos ist auch beträchtlich. Es entzieht ihm den Moosgeruch und macht es je nach der angewandten Menge Chlorkalk und der zur Auflösung des letzteren gebrauchten Wassermenge mehr oder weniger weiss. Denn dieselbe Menge dieses Agens, in einer kleinen Menge Wasser aufgelöst, hat eine stärkere Wirkung, als wenn sie in einer grössern Menge aufgelöst wird. Folgendes Verfahren wurde mit Chlorkalk angewendet:

Man nimmt 100 Theile isländisches Moos, das in kleine Stücke zertheilt ist und dem zuvor sein bitterer Stoff entzogen wurde, 12 Theile Chlorkalk und so viel Wasser, als hinreicht, das Moos zu bedecken. Der Chlorkalk wird in einem Mörser mit Wasser bis zur Consistenz eines Rahmes zerrieben und dann zu dem Moose zugesetzt. Man lässt es einen oder zwei Tage darin weichen und rührt das Ganze häufig um. Darauf wäscht man mit kaltem Wasser und weicht es endlich in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser ein. War ein Säureüberschuss angewendet worden, so muss dieser durch nochmaliges Waschen entfernt werden. Isländisches Moos mit dieser Menge Chlorkalk behandelt, wird ziemlich weiss und bildet eine farblose und fast geruchlose Gallerte, wenn es mit Wasser gekocht wird. Eine geringere Menge Chlorkalk wird jedoch im Allgemeinen dem Zwecke entsprechen, 4 Theile desselben auf 100 Theile isländisches Moos. *(J. f. pr. Chem. XX. p. 354 — 358. aus dem Edinb. new phil. Journ. Apr. 1840.)*

Ueber Lampensäure, von Marchand.

Man erhält die Lampensäure sehr leicht von constanter Mischung, welche man nach Willkühr fast genau bestimmen kann, wenn man den Leidenfrost'schen Versuch mit Alkohol oder Aether anstellt. Lässt man auf eine glühende Platinschale Alkohol und Aether tropfen, so zeigt sich das Leidenfrost'sche Phänomen augenblicklich. Die Flüssigkeit rollt auf der glühenden Metallfläche hin und her, ohne stark zu verdampfen, indem sie die bekannten Figuren bildet. Man kann die Produkte der Verdampfung leicht auffangen, wenn man eine tubulirte Retorte, deren Boden abgesprengt ist, über die Schale stürzt. Die Flüssigkeit sammelt sich in dem Halse an und kann aufgefangen werden. Durch den Tubulus giesst man von Neuem Flüssigkeit hinzu, und so kann man sich in kurzer Zeit viel von der verdampften Substanz verschaffen. Man überzeugt sich sehr leicht bei näherer Untersuchung, dass diese nicht mehr Alkohol ist, sondern alle Eigenschaften der Lampnesäure besitzt. Die Zusammensetzung oder vielmehr die Mischung der einzelnen Bestandtheile der Lampensäure ist verschieden, je nach der Temperatur, welche die Schale besitzt, und zwar eben so, wie sie durch die Temperatur des Platindrahts modificirt wird. Um zu sehen, ob die Platina besonders geeignet sein möchte, diese Erscheinungen hervorzurufen, wurden auch gläserne, porcellanene, blanke kupferne und eiserne Schalen angewendet, und zwar ganz mit demselben Erfolge. Dieselben müssen indessen polirt sein und dürfen keine rauhe Oberfläche darbieten. In diesem Falle kommt der Leidenfrost'sche Versuch gar nicht zu Stande; man kann ihn gleichfalls nicht hervorbringen, wenn man auf die Platinschale Glaspulver oder Sand schüttet.

Die Temperatur, welche der Alkohol dabei annimmt, richtet sich (wie es auch bei dem Wasser der Fall ist) nach der Hitze der Schale und der Grösse des Tropfens. Beim Wasser fand sie der Verf. sehr genau bei 82° C. beginnend und bis auf 95°, endlich 100° steigend. Ist diese Temperatur erreicht, so endet der Versuch durch Sieden des Wassers. Beim Alkohol finden ähnliche Erscheinungen statt. Man hat zuerst eine Temperatur von 60°, welche endlich bis auf den Siedepunkt der Flüssigkeit steigt. Ist dies geschehen, so entzündet sich meist der Alkohol. Ehe die Entzündung eintritt, nimmt man leichte blaue Flammen wahr, welche Doebereiner bei der Verdampfung des auf heisse Platten getropften Aethers bemerkt hat.

Der Verf. verwahrt sich übrigens ausdrücklich dagegen, dass man etwa glauben könne, er suche die Ursache des Leidenfrost'schen Phänomens in einer Zersetzung. Er findet im Gegentheil in den obigen Thatsachen

eher eine Unterstützung der Buff'schen Repulsionserklärung. (*J. f. pr. Chem. XIX. p.* 57 — 59.)

Ueber das Protein der Krystalllinse (Simons Krystallin), von Mulder.

Um die Substanz der Krystalllinse zu erhalten, nahm der Verf. 50 Augen von Kühen. Die Krystalllinse wurde sorgfältig herausgenommen, mit Wasser gewaschen, nachher zerstossen, um das Zellgewebe zu zerreissen, mit Wasser gemengt und filtrirt. Die im Wasserbade erhitzte Flüssigkeit gerann schnell zu Klümpchen. Die Substanz wurde nach dem Trocknen zertheilt, mit kochendem Wasser und kockendem Alkohol behandelt, nachher bei 130° getrocknet.

Die auf diese Weise erhaltene Substanz war vollkommen weiss und besass alle Eigenschaften des Eiweissstoffes, ausgenommen, dass sie sich sehr leicht in unfühlbares Pulver zertheilen liess.

Bei der Behandlung mit schwachem Kali in einem silbernen Gefässe färbt sie das Metall schwarz. Sie enthält daher freien Schwefel, aber in äusserst geringer Menge und in noch geringerer Menge als der Faserstoff, Eiweissstoff und Käsestoff. Sie enthält keinen freien Phosphor.

Die Zusammensetzung der Substanz der Krystalllinse ist nach Abzug von 0,59 p. c. Asche:

C	55,39	40	55,29
H	6,94	62	7,00
N	16,51	10	16,01
O	21,16	12	21,70

Die damit verbundene Menge Schwefel ist gleich 1 Atom auf 15 At. Protein, denn 0,548, in Salpetersäure aufgelöst und durch ein Barytsalz gefällt, gaben 0,010 schwefelsauren Baryt oder 0,00138 Schwefel, was 0,252 p. c. freien Schwefel giebt. Derselbe Versuch gab bei seiner Wiederholung auf 1,000 Substanz der Krystalllinse 0,020 schwefels. Baryt.

Die Substanz der Krystalllinse, in Salpetersäure aufgelöst, mit einer Auflösung von Eisen in Salpetersäure gemengt und durch Ammoniak gefällt, gab dieselbe Menge Phosphorsäure, wie eine Auflösung der Substanz der Krystalllinse in Chlorwasserstoffsäure giebt. Die Phosphorsäure gehört dem phosphorsauren Kalk an. Durch diese Abwesenheit des Phosphors nähert sich das Krystallin dem Käsestoffe, aber unterscheidet sich davon durch die Verbindung von 15 Atomen organischer Substanz mit 1 Atom Schwefel, statt 10 Atome.

Die Substanz der Krystalllinse, ganz trocken in concentrirte Schwefels.

gebracht, bläht sich zu einer durchsichtigen, gallertartigen Substanz auf, wie das Protein des Käsestoffes, der Faserstoff u. s. w. Setzt man Wasser zu, so zieht sie sich zu einem harten Pulver zusammen. Gehörig gewaschen, hält sie Schwefelsäure in einem Verhältnisse zurück, gleich dem, welches man in der Proteinschwefelsäure findet. *(J. f. pr. Chem. XIX. p.*189—192.)

Einige Versuche über Gährung, von Ure.

In Folge eines Streites zwischen Accisbeamten und irländischen Destillateurs über die Bildung des Alkohols in Kufen oder Tonnen, durch freiwillige Gährung und ohne Hülfe von Ferment, erhielt der Verf. den Auftrag, eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand anzustellen.

142 Pfund klein gestossenes Getreide wurden bei einer Temperatur von 160° bis 194° F. mit Wasser digerirt. Das Gemenge wurde mehrere Male umgerührt, und nach 3 Stunden wurde ein Theil der Flüssigkeit abgelassen, welcher 1,060 spec. Gewicht hatte. Durch allmäliges Zersetzen von kochendem Wasser aller 2 Stunden und Ablassen des gesättigten Wassers wurden verschiedene Flüssigkeiten erhalten, deren spec. Gewichte 1,042, 1,033 u. s. w. waren. Diese Flüssigkeiten bildeten nach dem Zusammengiessen 48 Maass eines Wassers, welches beim Erkalten bis zu 60° F. die Zahl 1,040 zum spec. Gewicht hatte. Diese Flüssigkeit, bis zu einer Temperatur von 80° F. erhitzt, kam bald in Gährung. Zwei Tage nachher war das spec. Gewicht nur noch 1,0317, den dritten Tag 1,018, den vierten 1,013, den fünften 1,012. Der Verlust an Dichtigkeit betrug in Allem 34½ Grad des Aräometers, was die Erzeugung von 3,31 Maass Weingeist anzeigte. Durch Destillation konnten nur 3,05 Maass gesammelt werden.

Ein anderer Versuch mit derselben Menge Getreide zeigte durch Verminderung des spec. Gewichtes ein Produkt von 3,15 Maass Weingeist an, während durch Destillation nur 2,66 Maass erhalten werden konnten. Bei diesen Versuchen gohr die Maische ziemlich lebhaft, schäumte und entwickelte eine grosse Menge Kohlensäure.

Der Verf., nicht sehr mit der Gestalt der Kufe, worin die Gährung erfolgte, zufrieden, und in welcher die Temperatur nicht leicht bei dem angemessenen Grade erhalten werden konnte, liess eine andere aus Zink machen, mit einem hölzernen Mantel. Der Zwischenraum zwischen beiden gestattete einen Wasserstrom von 160° F. (56,8° R.) durchgehen zu lassen, welcher während der ganzen Dauer der Operation circulirte. Die Versuche wurden in diesem Apparate wiederholt, und bei Anwendung von Ferment wurde der gebildete Alkohol, welcher durch das specifische Gewicht zu 5,36 Maas-

sen angezeigt wurde, fast ganz durch Destillation gesammelt, nämlich 5,33 Maass.

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht angestellt, um sich zu überzeugen, durch welche Temperaturerhöhung die Lebhaftigkeit oder Wirksamkeit des Fermentes geschwächt werde.

Der Gährung fähige Flüssigkeiten, deren spec. Gewicht 1,089 betrug, wurden bei 96° F. mit 5 p. c. Ferment zusammengebracht und verminderten in 6 Stunden ihr spec. Gewicht um 26,9°. Bei 110° F. verminderten die Flüssigkeiten von 1,053 ihr Gewicht um 16°, und bei 120° F. erlitten dieselben Flüssigkeiten keine Gährung mehr, selbst wenn man sie erkalten liess, was beweist, dass die Thätigkeit des Fermentes zerstört war. Wurde von Neuem Ferment zugesetzt, so fing die Gährung wieder an, was offenbar beweist, dass der zuckerhaltige Theil keine Veränderung erlitten hatte.

Wurde die Menge des Fermentes, welches in die der Gährung fähigen, einer Temperatur von 120° F. ausgesetzten Flüssigkeiten gebracht wurde, verdoppelt, trat ebenfalls keine Gährung ein, fand aber statt, wenn man die Flüssigkeit erkalten liess.

Ure bestätigt die Beobachtungen von Schulze und Cagniard-Latour über die Construction des Fermentes, welches unter dem Mikroskope aus sphärischen Kügelchen zu bestehen schien, die $\frac{1}{6000}$ Zoll im Durchmesser hatten. Diese Kügelchen sind farblos, wenn sie gewaschen sind, und die Farbe der Hefe scheint von dem Biere, woher sie gewonnen wird, herzurühren. Bekanntlich schreiben mehrere Chemiker der Vegetation dieser Kügelchen sowohl die geistige als faule Gährung und die beide begleitenden Produkte zu. Diese Ansichten scheinen durch folgende Versuche bestätigt zu werden: Ein Kolben, welcher Stücke von Fleisch enthielt und bis zum dritten Theile seines Rauminhaltes mit Wasser angefüllt war, wurde mit einem Pfropfen verschlossen, durch den zwei kleine gehörig lutirte Glasröhren liefen. Die beiden Röhren wurden in ein Metallbad gebracht, welches bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers flüssig erhalten wurde. Das Ende einer von beiden ging von dem Bade in ein Gasometer. Der Kolben wurde zum Sieden gebracht, um alle darin, so wie in den Röhren enthaltene Luft zu vertreiben. Der Verf. liess den Apparat wieder erkalten und die atmosphärische Luft eindringen, welche in den Röhren und dem Kolben durch das Gasometer circulirte, aber in dem Metallbade hinreichend erhitzt wurde, um jedes darin enthaltene lebendige Theilchen zu zerstören. Es erzeugten sich in der Flasche weder Infusorien noch Schimmel, keine Gährung erfolgte, das Fleisch erlitt keine Veränderung und die Flüssigkeit blieb so klar, als sie zur Zeit des Siedens gewesen war Dieser Versuch gab bei mehrmaliger Wiederholung dieselben negativen Resultate. Da es schwer war, das ge-

schmolzene Metall lange bei der angemessenen Temperatur zu erhalten, so modificirte der Verf. dergestalt seinen Apparat, dass er keines Metallbades bedurfte, und gebrauchte dafür einen mit zwei Spiralröhren versehenen Kolben, welche durch eine Weingeistlampe stark erhitzt wurden und deren Ende mit dem Löthrohre verschlossen wurde, wenn der das Fleisch enthaltende Kolben mit Luft angefüllt war, die fast zum Rothglühen erhitzt gewesen war. Die Luft wurde vermittels gewisser Vorkehrungen erneuert, während die Röhren von Neuem an der Spirituslampe erhitzt wurden. Der Verf. konnte auf diese Weise Fleischdecocte sechs Wochen lang bei einer Temperatur von 63° bis 77° F. (14° bis 20° R.) erhalten, ohne dass sich die geringste Fäulniss, Infusorien oder Schimmel zeigten. Nach Oeffnung der Gefässe kam die Flüssigkeit innerhalb weniger Tage wie gewöhnlich ins Gähren. Es ist klar, dass die Versuche nur dann gehörig gelingen, wenn die Pfropfen vermittels Cautchouk vollkommen lutirt sind.

Dieselben Versuche, mit Zuckerauflösungen wiederholt, gaben analoge Resultate, und die bei Rothgluth erhitzte Luft hinderte die Gährung. Da das Extract von Krähenaugen ein Gift für die Thiere ist, den vegetabilischen Schimmel aber nicht afficirt, während Arsenik alle beide auf gleiche Weise tödtet, war es leicht, zu der Ueberzeugung zu gelangen, dass die lebenden Kügelchen, welche die Gährung hervorbringen, vegetabilischer Natur sind und zur Familie der Conferven gehören. *(J. f. pr. Chem. XIX. p.* 183—187. *aus der Bibl. de Genève.* 1839. *Oct.)*

Einwirkung der Salpetersäure auf Mercaptan, nach Loewig.

Bei der ersten Einwirkung der Schwefelsäure auf das Mercaptan entsteht eine rothe Flüssigkeit; dies ist eine Verbindung von Mercaptan mit Stickstoffoxyd und kann auch direct erhalten werden. Dann bildet sich schwefligsaures Schwefeläthyl. Dasselbe besteht aus:

C	30,99	31,43	4	31,54
H	6,44	6,70	10	6,43
O	21,05	20,35	2	20,58
S	41,52	41,52	2	41,45

Dieser Aether ist ölig, besitzt einen höchst unangenehmen Geruch und siedet bei 140°. Bei weiterer Behandlung des schwefligsauren Schwefeläthyls mit Salpetersäure wird nichts weiter als Sulfäthylschwefelsäure gebildet. Der Verf. hat eine grosse Reihe von Salzen der letzteren Säure analysirt und die schon früher angegebene Formel bestätigt gefunden. Aus $C_4 H_{10} S + SO_2$ wird also $C_4 H_{10} \left\{ \begin{matrix} S \\ O \end{matrix} \right. + SO_3$. Wird das schwefligsaure Schwefel-

äthyl mit Kalilauge gekocht, so zerfällt es in Zweifach-Schwefeläthyl, Weingeist und eine neue Säure $= C_4 H_{10} S_4 O_6 = C_4 H_{10} S_2 + 2 SO_3$ oder in eine Verbindung von Doppelt-Schwefeläthyl mit 2 At. Schwefelsäure. Diese Säure sättigt 2 At. Basis, während die Sulfäthylschwefelsäure nur 1 Atom sättigt. *(J. f. prt Chem. XIX. p.* 62—64.)

Kleinere Mittheilungen.

Ameisensäure im Terpentinöl hat Weppen gefunden. Sie ist die Ursache der oft stark sauren Reaction des rohen Terpentinöls und lässt sich durch Schütteln mit Wasser und Destillation des letztern abscheiden. *(Annal. der Pharm. XXXIV. p.* 235.)

Jodgehalt der Potasche. Preuss hat in einer blauen, sogenannten Moselasche einen nicht unbedeutenden Jodgehalt gefunden, und glaubt, dass alle inländische Potasche Jod enthalte (?). *(Annal. der Pharm. XXXIV. p.* 239—240.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Hoffmann & Eberhardt

in

Berlin

Jägerstrasse No. 42, *Ecke der Oberwallstrasse*

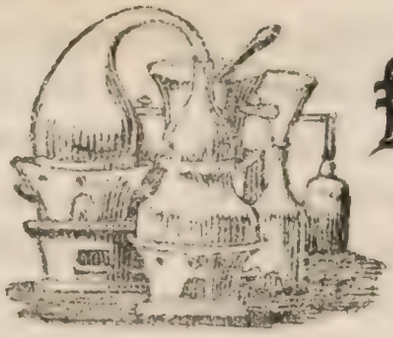
empfehlen hierdurch ihr vollständig assortirtes Magazin:

pharmaceutischer, chemischer und physikalischer Geräthschaften und Apparate; meteorologischer, mineralogischer, geognostischer, mathematischer, optischer u. medicinisch-chirurgischer Instrumente.

Sie übernehmen die vollständige Einrichtung und Erneuerung von Apotheken, von Laboratorien und physikalischen Cabinetten für Gymnasien, Real- und Gewerbeschulen und ähnlicher Institute. Ein genaues, 84 Seiten haltendes, Preisverzeichniss über sämmtliche Verkaufsartikel, die sie nur in der grössten Vollkommenheit anfertigen lassen, ist von ihnen unentgeldlich in Empfang zu nehmen. Sie werden darauf bedacht sein, jeden Auftrag, durch die sorgfältigste Ausführung und stets im Interesse der resp. Herren Besteller zu realisiren.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



12. Septbr. 1840. № 37.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Einfluss der Pflanzen auf den Boden, von Braconnot. Arsenikvergiftung, von Devergie. — Galvanische Schützung des Kupfers und Eisens vor Oxydation, von Schönbein. — Ueber Brechweinsteinvergiftung, von Orfila.

Kl. Mitth. *Aqua laurocerasi* und *Aq. amygdal. amar.* — Phosphorzink. — Reduction der Chromsäure. — Schwefelsaures Bleioxyd.

Ueber den Einfluss der Pflanzen auf den Boden, von Braconnot.

Es wird allgemein angenommen, dass dieselben Gattungen von Pflanzen nicht gut mehrere Male nach einander in demselben Boden gedeihen, aber die wirkliche Ursache dieser Erscheinung scheint noch in grosse Dunkelheit gehüllt zu sein. Decandolle nimmt an, dass Excrementsubstanzen, welche aus eigenthümlichen Säften entstehen, durch die Wurzeln der Pflanzen in dem Boden ausgeschieden werden, ihn verderben und andern Pflanzen, welche dieselbe Organisation besitzen, schaden. Macaire suchte durch zahlreiche Untersuchungen die scharfsinnige Theorie jenes Botanikers zu bestätigen. Folgende Versuche Braconnot's sind dieser Ansicht nicht günstig.

Bekanntlich bringt man bei der Pflanzenzucht in Töpfen, vorzüglich bei den Pflanzen, welche stark begossen werden müssen, um die Wurzeln vor stehender Feuchtigkeit zu bewahren, in dem Boden des Topfes ein Loch an. Da Braconnot einen Oleander mit gefüllter Blüthe *(Nerium grandiflorum)*, der zu gross geworden war, los zu sein wünschte, wollte er sehen, was aus ihm würde, wenn er ihn in einen Topf brächte, der unten keine Oeffnung hätte, durch die der Ueberfluss an Feuchtigkeit abfliessen könnte. Ob nun gleich seine Wurzeln in ziemlich magerer Erde stark zusammengepresst waren, wuchs er doch sehr stark darin. Gegen das Ende der Blüthezeit schien es merkwürdig, die Natur der Excretionen zu untersuchen, welche die Wurzeln nach drei Jahren der Erde hatten mittheilen können. Man unterliess es daher absichtlich, ihn einige Tage zu begiessen und, nachdem man

eine Oeffnung in den untern Theil des Topfes gemacht hatte, ohne die Pflanze zu stören, wusch man nach und nach die Erde mit reinem Wasser, so wie die zahlreichen Wurzeln, welche sie enthielt. Man erhielt eine durchsichtige, gelbliche, fast farblose Flüssigkeit von einem nicht sehr bestimmten Geschmack. Beim Aussetzen an die Luft trübte sie sich sogleich wegen der Anwesenheit einer beträchtlichen Menge kohlensauren Kalkes, welcher sich an die Gefässe anlegte, und bildete auch auf ihrer Oberfläche weisse, krystallinische und leicht zerreissbare Häutchen. Dieser kohlensaure Kalk war mit einem Ueberschusse von Kohlensäure verbunden, die in der Erde des Topfes zurückgehalten wurde und ohne Zweifel von der theilweisen Zersetzung der Fasern herrührte, womit die Wurzeln dieses Strauches reichlich versehen sind. Aus diesem Waschwasser fielen übrigens bei Anwendung von Kalkwasser und Alkalien weisse Flocken nieder. Ein halbes Litre derselben Flüssigkeit, bis zur Trockne abgedampft, liess 3,1 Grm. eines salzigen pulverigen Rückstandes von gelblich-weisser Farbe und Salzgeschmack, aber ohne merkliche Bitterkeit zurück.

Die Analyse zeigte, dass derselbe enthielt:

Sauren kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia		1,10 Gr.
Chlormagnesium		0,35 —
In Alkohol lösliche Pflanzensubstanz, ungefähr		0,05 —
Apothem von Gerbstoff, ungefähr		0,15 —
Chlornatrium	}	1,42 —
Chlorkalium		
Schwefelsauren Kalk		
Schwefelsaures Kali		
Phosphorsaures Kali, Spur		
		3,07 Gr.

Man muss zugestehen, dass sich dieses Resultat nicht leicht mit der Theorie in Uebereinstimmung bringen lässt, nach der die Pflanzen, deren eigenthümliche Säfte scharfe und bittere Stoffe enthalten, einen Theil dieser Substanzen durch ihre Wurzeln ausscheiden, weil die des Oleanders, dessen giftige Schärfe wohl bekannt ist, nichts Aehnliches nach Verlauf von drei Jahren erzeugt hat in einem Topfe, der unten keine Oeffnung hatte und folglich durch Befeuchten nichts verlieren konnte. Diesen Thatsachen glaubte der Verf. noch andere beifügen zu müssen, und zuerst untersuchte er die Ausschwitzungen der Wurzeln von Pflanzen, bei denen man sie schon beobachtet hatte, wie bei *Carduus arvensis, Inula Helenium, Scabiosa arvensis*, so wie bei mehreren Euphorbien und mehreren Cichoraceen u. s. w. Aber die in dieser Hinsicht angestellten Untersuchungen leiteten auf kein befriedigendes Resultat. Macaire liess in reinem Wasser Pflanzen von

Chondrilla muralis, welche mit ihren Wurzeln versehen waren, wachsen, indem er sie alle zwei Tage ohne Erneuerung des Wassers ersetzte. Nach Verlauf einer Woche nahm dieses Wasser eine orangegelbe Farbe an, einen dem Opium ähnlichen Geruch, einen bittern narcotischen Geschmack und liess beim Abdampfen einen braunröthlichen Rückstand. Da der Verf. diesen Versuch zu wiederholen wünschte, aber *Chondrilla muralis* nicht zu seiner Verfügung hatte, so bediente er sich statt ihrer des gemeinen Lattichs. Er nahm diese Pflanze mit aller möglichen Vorsicht aus der Erde, und nachdem er sie durch leichtes Waschen von der Erde befreit hatte, gaben die Wurzeln beim Vegetiren im Wasser in der That Resultate, ganz ähnlich denen, welche Macaire erhalten hatte. Der Verf. bemerkte aber sogleich, dass nämlich alle Theile dieser Pflanzen vorzüglich in ihrer Jugendzeit eine so grosse Reizbarkeit besitzen, dass die geringste Reibung hinreicht, um den milchigen Saft ausfliessen zu lassen, und ungeachtet aller Vorsichtsmaassregeln, die man sowohl beim Ausnehmen aus der Erde, als auch beim Waschen ihrer Wurzeln nehmen kann, ist es fast unmöglich, nicht einzelne Theile ihrer Fasern zu verletzen, worauf der Saft ausfliesst.

Gegen Ende Juli brachte man nacheinander Pflanzen von *Euphorbia Peplus* in reines Wasser, ohne dasselbe zu wechseln. Dieses blieb aber fast farblos und geschmacklos, und gab nach dem Verdampfen nur einen fast unmerklichen Rückstand, der einen nicht sehr bittern Geschmack ohne Schärfe besass, während Macaire versichert, eine gummiharzige, sehr scharfe und im Halse kratzende Substanz erhalten zu haben. Eine Pflanze von *Euphorbia Broni*, die in einem Topfe in Heideerde wuchs, gab beim Waschen mit reinem Wasser, ohne die Pflanze zu stören, eine geschmacklose, fast farblose Flüssigkeit, welche nach dem Abdampfen nur eine geringe Menge eines gelblichen, nicht scharfen salzigen Rückstandes liess, der aus folgenden Körpern bestand: salpetersaurem Kali, Chlorcalcium, Chlorkalium, schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Kalk, saurem kohlensauren Kalk und Humusextract. Die verwebten Wurzeln einer *Asclepias incarnata*, welche fast ganz einen an seinem untern Theile mit einem Loche versehenen Topfe ausfüllten, wurden wie obige mit reinem Wasser gewaschen. Ein halbes Litre dieser Flüssigkeit, welche gelblich und geschmacklos war, gab nach dem Abdampfen 0,44 Grm. eines gelblichen Rückstandes von einem erdigen Aussehen, der einen frischen und salzigen Geschmack, aber weder Bitterkeit noch Schärfe besass. Derselbe bestand aus: salpetersaurem, kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurem Kali, Chlornatrium und geschmackloser org. Substanz.

In eine Rabatte des botanischen Gartens von Nancy, die seit langer Zeit keinen Dünger erhalten hatte, wurden Mohnkörner *(Papaver somniferum)*

gesäet. Seit zehn Jahren wird diese Pflanze in denselben Boden wieder gesäet, ohne dass man bemerkt hat, dass sie auf eine sehr merkliche Weise ausgeartet sei. Um die Zeit, wo die Kapseln dieser Pflanze reif wurden und nach langer Dürre, wurden in der Nähe der Wurzeln ungefähr zwei Kilogramme Erde behutsam gesammelt. Nachdem man sie durch ein feines Sieb hatte durchgehen lassen, um die möglicher Weise darin enthaltenen Wurzelfasern abzusondern, befeuchtete man sie mit reinem Wasser und wusch sie mit Wasser auf einem gläsernen Trichter aus. Ein halbes Litre dieses filtrirten Waschwassers, welches fast geschmacklos war und eine gelbliche Farbe besass, gab nach dem Abdampfen 0,4 Grm. eines bräunlich-gelben Extractes, der einen bittern und salzigen Geschmack besass. Derselbe bestand aus viel Chlorcalcium und essigsaurem, kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurem Kali, Chlornatrium, Humusextract und einer schwach schmeckenden, in Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen Substanz.

Es lässt sich mit einigem Grunde annehmen, dass die Substanz von schwachem Geschmack dem Boden durch den Mohn mitgetheilt worden ist. Es ist jedoch zweifelhaft, ob man sie als eine Excretion der Wurzeln betrachten soll, oder ob sie nicht vielmehr von der Zersetzung dieser letzteren herrührt, so wie andere Theile der Pflanze. Vielleicht gilt dies nicht von der Essigsäure. Es wäre möglich, dass sie am Ende der Wurzeln der Mohnpflanzen ausgeschwitzt ist, oder wenigstens während des Keimens der Körner, weil Becquerel und Matteucci beständig Essigsäure erhalten haben, wenn sie Körner in kohlensaurem Kalke keimen liessen.

Wie dem auch sei, so hat sich der Verf. durch folgenden Versuch überzeugt, dass essigsaurer Kalk in sehr geringen Dosen der Vegetation besonders schädlich ist. Drei Pflanzen von *Mercurialis annua* wurden, die erstere in ein Decilitre reines Wasser gebracht, worin man 0,1 Grm. krystallisirten essigsauren Kalk aufgelöst hatte, die zweite in dieselbe Menge Wasser, das 0,4 Grm. wasserfreies Chlorcalcium in Auflösung hielt, und die dritte in reines Wasser. Die beiden letztern von diesen Pflanzen behielten ihre Frische lange Zeit bei, während die, deren Wurzeln in die schwache Auflösung von essigsaurem Kalk eintauchten, bald nicht unzweideutige Zeichen von Vergiftung gaben, so dass sie nach Verlauf von sechs Tagen verwelkt und zum Theil vertrocknet waren, was mir merkwürdig schien. Indessen führt Macaire in seiner Abhandlung über die Wechselwirthschaft einen Versuch an, welcher keinen Zweifel übrig zu lassen scheint, dass nicht allein die Excretionen der Wurzeln die Pflanzen von Stoffen befreien, die für ihre Ernährung ohne Nutzen sind, sondern dass sie auch dieselben von einem Theile der giftigen Substanzen befreien können, welche, wenn man sie hat absorbiren lassen, beinahe so wie die Thiere durch die Excremente das in

sich aufgenommene Gift auswerfen. Macaire wusch die Wurzeln einer Pflanze von *Mercurialis annuà*, brachte dann einen Theil derselben in eine schwache Auflösung von essigsaurem Blei, den andern Theil in reines W. Dieses reine Wasser gab bei einer zwei Tage nachher angestellten Untersuchung nicht unzweideutige Zeichen von der Anwesenheit des Bleisalzes. Dieser Versuch war hinreichend merkwürdig, um zur Wiederholung desselben zu vermögen, wobei man in der That ein ähnliches Resultat erhielt. Aber der Verf. konnte sich leicht überzeugen, dass das Bleisalz nur durch Capillarattraction der Wurzeln in das reine Wasser übergegangen war, beinahe so, wie man es vermittels mehrerer wollener Fäden oder eines baumwollenen Dochtes hätte machen können. Wenn man bei demselben Versuche den obern Theil der Wurzeln, deren Enden in die Auflösung des essigsauren Bleioxyds tauchen, in graues Papier einhüllt und von Zeit zu Zeit diese Umhüllung erneuert, so nimmt sie die Bleiauflösung auf; und es geht durchaus nichts mehr von derselben in das reine Wasser des andern Gefässes über, selbst wenn man den Versuch verlängert, bis die ganze vergiftete Pflanze fast gänzlich vertrocknet ist. Und doch wurde der Theil der Wurzeln, welcher in das reine Wasser tauchte, eben so wie die ganze übrige Pflanze ohne Ausnahme mit essigsaurem Bleioxyd überladen. *Mercurialis annua* absorbirt nicht nur die Auflösung des essigsauren Bleioxyds, um sie vermittels der Wurzeln in dem ganzen organischen Systeme zu verbreiten, sondern man bemerkte auch, dass dasselbe Salz sich mit der Oberfläche der letztern fast wie auf einem Gewebe verband. (*Journ. für prakt. Chem. p.* 498—507, *aus den Ann. de Chim. et de Phys. LXXII.* 1839. *Sept. p.* 27—40.)

Ueber Arsenikvergiftung, von Alph. Devergie.

Vorliegende Abhandlung geht der zuletzt mitgetheilten von Orfila ganz parallel und ist zum Theil eine Kritik derselben.

Methode zu Aufsuchung des absorbirten Arseniks. Hier schlägt der Verf. eine ganz neue Methode vor, welche sich auf die grosse Feuerbeständigkeit des arsenigsauren Kalks gründet und eine weit vollständigere Zerstörung der organischen Substanz möglich macht, als alle bisherigen.

Man trocknet die zu untersuchende Substanz mässig, wägt sie, bringt sie in eine Porzellanschale, giesst etwas Wasser darüber, erhitzt zum Kochen und setzt nun allmälig so viel Aetzkali zu, dass Alles aufgelöst wird. Nun nimmt man $\frac{2}{3}$ vom Gewichte der trocknen animalischen Substanz salpeters. Kalk und $\frac{1}{4}$ so viel Aetzkalk, setzt diese, nebst noch etwas Wasser der

Auflösung zu und mengt Alles gleichförmig. Die Masse verdickt sich breiartig. Man trocknet sie nun unter Umrühren ein, so dass sie nach dem Trocknen krümlich erscheint, dann erhöht man die Temperatur, bis die Masse braun wird, und überlässt sie hierauf sich selbst. Es tritt eine, zuweilen recht lebhafte, meist aber langsame freiwillige Verbrennung ein, deren Resultat eine mit mehr oder weniger Kohle vermengte weisse Masse ist. Durch Berührung mit einer glühenden Kohle kann man den Eintritt dieses Processes beschleunigen. Der Rückstand wird bei gelinder Wärme mit etwas Wasser und dann tropfenweis mit Salzsäure versetzt, bis kein Aufbrausen mehr entsteht, und die erhaltene Lösung von der ausgeschiedenen Kohle abfiltrirt. Sie ist meist ganz farblos. Diese Lösung nun prüft man nach dem MARSH'schen Verfahren. Es entsteht dabei meist gar kein oder doch nur sehr weniger und leichter Schaum, und die zu Beseitigung des Schaumes vorgeschlagenen Mittel sind nie nothwendig. — Der MARSH'sche Apparat, dessen sich der Verf. bedient, besteht nur aus einer doppelt tubulirten Flasche; durch die eine Tubulatur geht die Röhre des Fülltrichters bis auf den Boden, in die andere ist das Gasrohr eingefügt. Der Verf. bedient sich nur des destillirten Wassers, er zieht gekörntes Zink dem gewalzten und die Salzsäure — welche nie Arsen enthält, auch in kleinern Mengen und schneller wirkt — der Schwefelsäure vor. Der Apparat wird von einem schützenden Drahtnetz umgeben. Zu jeder Operation ist neues Zink zu nehmen, da sich ein Theil des Arsens auf das Zink absetzt. Von der zu prüfenden Flüssigkeit wendet man nie den ganzen Vorrath auf einmal an; je nachdem sie zu sauer oder neutral ist, versetzt man sie mit etwas Aetzkali oder etwas Salzsäure, und dann noch mit so viel Wasser, dass die Flasche zu $\frac{4}{5}$ gefüllt wird. Vor dem Entzünden des Gases lässt man es erst etwa 3 Minuten lang ausströmen; die Gasentwicklung ist stark genug, wenn sie an den genäherten Lippen ein Gefühl der Kühlung erzeugt. — Ob sich Schaum bilden wird, ist nicht vorher zu bestimmen, doch geben im Allgemeinen gefärbtere Flüssigkeiten auch mehr Schaum. Entsteht bedeutender Schaum, so kann man nichts thun, als eine Weile warten und die Flüss. auf die von ORFILA angegebene Art decantiren. — Enthält die zu prüfende Flüss. Salpetersäure oder ein salpeters. Salz, so entwickelt sich anfangs kein Wasserstoff, der Gasstrom lässt sich nicht entzünden, es können aber leicht Detonationen statt finden. Durch grossen Ueberschuss von Salzsäure lässt sich, wie schon ORFILA bemerkt, dies beseitigen, aber es wird dann andererseits die Gasentwicklung zu stark, was von grossem Nachtheil ist, wenn man das Arsen sammeln will. — Die Flamme darf nicht über 2 — 3 Linien lang sein; die bläulich-opalisirende Farbe der Flamme ist nicht für Arsenik characteristisch, da jede Flamme eines aus animalischen Flüssigkeiten entwickelten Wasserstoffs dieselbe zeigt.

Findet beim Anzünden ein pfeifendes oder sonst klingendes Geräusch statt, so muss man sogleich auslöschen, da dann meist eine Detonation erfolgt. Bei jedem Versuche schmilzt übrigens die äusserste Spitze des gläsernen Rohres. — Die Arsenikflecken lässt der Verf. an einer kalten Porcellanschale absetzen, welche man in der Regel mit der Reductionsflamme in Berührung bringt; bei sehr arsenikreichen Flüssigkeiten giebt jedoch die äussere Flammenspitze das beste Resultat und im entgegengesetzten Falle muss man die kalte Fläche fast unmittelbar an die Ausströmungsöffnung halten. In jedem Versuche lässt sich die vortheilhafteste Stellung schnell ermitteln. — Die Grösse der Flecken richtet sich nach der Grösse der Flamme; dagegen die Intensität derselben, deren Mass das metallische und spiegelnde Ansehn ist, natürlich nur nach dem Arsengehalte. Die Farbe der Flecken ist chocolatenbraun, oder schieferbraun mit chocolatenfarbigem Reflex, oder gelb. Die ersten beiden sind dem Arsen ganz ausschliesslich eigen. Die gelbe Farbe rührt von Anwesenheit einer organischen Substanz her (?), was der Verf. daraus schliesst, dass eine Flüss., die nur braune Flecken gegeben hatte, oft gelbe gab, wenn man sie mit einer Oelschicht bedeckte. Jeder unzweifelhaft arsenikalische Fleck muss stark glänzen, von brauner, irisirender Farbe sein, an der Luft allmälig heller werden, sich leicht loskratzen lassen, in der Hitze unter Knoblauchgeruch vollständig flüchtig, in Salpetersäure vollkommen löslich sein und bei Verdampfung dieser Lösung einen weissen, durch salpetersaures Silber rosenroth werdenden Rückstand geben. Die gelben Flecken hängen meist sehr fest an, sind zuweilen nicht flüchtig und in Salpetersäure nicht immer löslich. — Antimonflecken sind stets schieferblau, zuweilen spiegelnd, in der Regel aber mit einem matten, kohligen Ueberzuge bedeckt, fast stets sehr rein begränzt, wogegen sich Arsenikflecken allmälig verlaufen; sie sind nur schwierig flüchtig; in Salpetersäure lösen sie sich auf, der Abdampfungsrückstand der Lösung ist stets gelblich und wird von salpeters. Silberlösung nicht geröthet.

Normales Arsenik des menschlichen Körpers. Der Verf. hat in Uebereinstimmung mit Orfila in den Knochen unzweifelhaften Arsengehalt gefunden. — Aus 15 Pfund Muskelfleisch, nach Orfila, verkohlt und mit Salpeters. behandelt, konnte er nur gelbe, wahrscheinlich aber arsenikalische, Flecken erhalten. Eine gewöhnliche Bouillon gab kein Arsen. — Der Verf. hält es daher für hinreichend, wenn man bei gerichtlichen Untersuchungen über absorbirtes Arsen die Knochen ganz ausschliesst.

Arsengehalt der Reagentien und Utensilien. Arsenhaltige Schwefelsäure ist nach des Verf. Versuchen oft weder durch Destillation noch durch Schwefelwasserstoff ganz vollkommen zu reinigen. Er empfiehlt

deshalb die Salzsäure, welche er nie arsenhaltig getroffen und von der er sich ausserdem überzeugt hat, dass sie durch blosse Destillation, wobei man die zuerst übergehenden Portionen bei Seite thut, von zugesetztem Arsen völlig befreit werden kann. Salpetersäure, über salpeters. Silber destillirt, kann kein Arsen enthalten. Kali, Salpeter und Wasser enthalten nie Arsen; übrigens ist die Prüfung leicht. Zink und Eisen finden sich eben so oft arsenfrei als arsenhaltig, man kann daher leicht reine Materialien auswählen. Dass aus gusseisernen Gefässen kein Arsen in die Flüssigkeiten übergehen könne, behauptet zwar Orfila, doch geht aus neuen Versuchen von Soubeiran hervor, dass man in dieser Beziehung nicht sicher ist, daher besser thut, eiserne Gefässe ganz zu vermeiden.

Arsengehalt der Erde kann theils von Knochen herrühren, theils von der in manchen Gegenden üblichen Methode, den Getreidesamen vor dem Säen in arseniger Säure einzuweichen, theils von Zufälligkeiten. In der Regel ist das Arsen in Form einer unlöslichen Verbindung vorhanden. Aus einigen Versuchen Orfila's und des Verf. geht hervor, dass die arsenige Säure in der Erde stets in arsenigs. Kalk überzugehen scheint. Bei einer gerichtlichen Ausgrabung ist es jedenfalls nöthig, aus der Umgegend des Sarges so viel Erde zu sammeln, dass man nach dem Sieben 15 Pfund hat, und eben so viel von einer entferntern, besonders höher gelegnen Stelle. Diese Erdproben macerirt man erst mit Wasser, erst kalt, dann im Kochen, und prüft den Abdampfungsrückstand der Lösung auf Arsen; das Ungelöste behandelt man mit Salzsäure, verdünnt nach 24 Stunden mit Wasser, filtrirt, wäscht mit Wasser aus, engt die erhaltenen Flüssigkeiten ein, bringt sie auf den erforderlichen Säuregrad und prüft sie im Marsh'schen Apparate. — Was die Frage anlangt, ob ein Arsengehalt der Erde sich etwa dem Cadaver mittheilen könne, so verneint sie der Verf. mit Orfila, dass dies, vorausgesetzt, dass man den Cadaver von anhängender Erde durch Waschen gehörig gereinigt hat, in einer solchen Art geschehen könne, dass Verwechslungen möglich seien. Doch hält er die vorliegenden Versuche noch nicht für hinreichend zur definitiven Entscheidung. Dagegen ist es nicht zu bezweifeln, dass bei vollständiger Fäulniss das in einem vergifteten Cadaver befindliche arsenigsaure Ammoniak endlich von den Erdsalzen zersetzt werde und verschwinden muss. Doch ist dies vollständig nur nach völligem Zerfallen des Cadavers möglich. Adipocirbildung würde die Zersetzung des arsenigsauren Ammoniaks sehr aufhalten. (*Annal. d'Hygiène* 1840. *Juill. p.* 136 — 180.)

Ueber die sogenannte galvanische Schützung des Kupfers und Eisens vor Oxydation, zugleich als Widerlegung der elektrischen Theorie, von Schoenbein.

Wie die Elektrochemiker die Thatsache der sogenannten galvanischen Schützung der Metalle erklären, ist bekannt; eben so andererseits, dass der Verf. ein Gegner der Contacttheorie ist. Derselbe benutzt nun aber die genannte Erscheinung zu einer grösstentheils experimentalen Widerlegung der elektrochemischen Theorie in folgender Weise:

Wenn es mit den Grundsätzen der Elektrochemie seine Richtigkeit hat, so muss es leicht möglich sein, die natürlichen elektrischen Beziehungen des Eisens oder des Kupfers zu dem Sauerstoffe in der Art zu verändern, dass diese Metalle aufhören, gegen letzteres Element eine chemische Anziehung auszuüben. Es wird, um diesen Zweck zu erreichen, weiter nichts zu thun nöthig sein, als die genannten metallischen Substanzen dauernd in den negativen, d. h. in denjenigen elektrischen Zustand zu versetzen, in welchem man sich den Sauerstoff selbst denkt. Nach den Ansichten vieler Chemiker und Physiker ist nun nichts leichter, als die Bewerkstelligung einer solchen Modification. Man braucht nur mit der einen oder andern der genannten Substanzen ein Metall in Berührung zu setzen, das viel positiver ist, als jene selbst, so ist der Zweck erreicht; Kupfer oder Eisen werden dauernd elektro-negativ, und dadurch ihr Bestreben, mit dem ebenfalls elektro-negativen Sauerstoff sich zu verbinden, entweder geschwächt oder ganz und gar aufgehoben sein. Noch kräftiger aber als durch das so eben erwähnte Mittel müssten, den vorhin ausgesprochenen Grundsätzen gemäss, Kupfer und Eisen gegen den Sauerstoff dadurch geschützt werden, dass man dieselben als negativer Pol einer offenen kräftigen Volta'schen Säule in Wasser eintauchen lässt oder der Luft aussetzt; denn unter solchen Umständen würden diese Metalle ohne allen Vergleich stärker elektro-negativ sein, als dies der Fall ist, wenn sie nur mit einem Stücke Zink in Berührung stehen. Aus allen Principien der Elektrochemie folgt ferner, dass Eisen oder Kupfer, mit Zink voltaisch combinirt, gegen den Sauerstoff der Luft eben so gut chemisch indifferent sich verhalten muss, als gegen denjenigen, der sich im Wasser gelöst befindet. Eben so sollte es nach der fraglichen Theorie in Bezug auf den chemischen Erfolg ganz einerlei sein, ob z. B. Zink und Kupfer in dasselbe mit lufthaltigem Wasser gefüllte Gefäss eintauchen, oder ob jedes dieser Metalle sich in einem besondern Gefässe befinde und beide Gefässe nicht leitend mit einander verbunden sind. Auch müsste das Kupfer indifferent gegen den im Wasser gelösten Sauerstoff sein, wenn es in diese Flüssigkeit tauchte und das Zink über dieselbe hervorragte, d. h. in gar keiner Berüh-

rung mit ihr stände. Es sollte mit andern Worten die Schützung des Kupfers nicht von dem Umstande abhängig sein, dass die mit einander zu einem Volta'schen Elemente verbundenen Elemente mit der corrodirenden Flüss. eine geschlossene Kette bilden. Folgende Versuche sprechen gegen diese Voraussetzungen:

1) Ein Stück Eisen wurde mit einem Stück Zink voltaisch combinirt und jedes dieser Metalle in ein eigenes, mit gewöhnlichem Wasser gefülltes Gefäss gebracht, ohne dass man die beiden Gefässe in leitende Verbindung mit einander setzte. Schon wenige Stunden nach erfolgtem Eintauchen des Eisens in das Wasser erschienen um jenes Wolken von Eisenoxydhydrat, und nach einigen Tagen war das Metall vom Roste ziemlich stark zerfressen. Das gleiche Resultat wurde erhalten, wenn man das Eisen in Wasser setzte und das damit verbundene Zink über diese Flüssigkeit so herausragen liess, dass zwischen den beiden letztern keine Berührung stattfinden konnte.

2) Verband man mit jedem der Pole einer Volta'schen Säule, die aus zehn Elementen bestand und in der eine Kochsalzlösung als excitirende Flüssigkeit diente, mit einem Eisendrahte und liess jeden Poldraht in ein eigenes mit lufthaltigem Wasser gefülltes Gefäss treten, ohne beide Gefässe leitend mit einander zu verbinden; so verhielten sich die Eisendrähte ganz wie in dem vorhergehenden Falle, d. h. der positive Poldraht wie der negative erschienen bald mit Eisenoxydhydrat überzogen.

3) Wurde Zink mit Eisen auf eine innige Weise in Berührung gebracht und diese Combination der Atmosphäre ausgesetzt; so verhielt sich letzteres Metall kaum anders, als wenn es ungeschützt unter den gleichen Umständen sich befunden hätte.

4) Wurde mit jedem der Pole einer offenen Volta'schen Säule ein gewöhnlicher Eisendraht in Verbindung gebracht, und setzte man beide Poldrähte der Einwirkung der Luft aus; so rosteten dieselben unter diesen Umständen gerade so, als wenn sie nicht mit der Säule verbunden gewesen wären.

5) Verband man Eisen mit Zink und brachte es in diesem Zustande in gewöhnliches Wasser, so dass beide Metalle in demselben Gefässe sich befanden; so oxydirte sich das Eisen auch nicht einmal spurenweise, wie lange dasselbe auch in der Flüss. liegen mochte.

6) Liess man von jedem Pole einer Säule einen gewöhnlichen Eisendraht ausgehen und in ein eigenes mit lufthaltigem Wasser gefülltes Gefäss treten und verband leitend beide Gefässe vermittels eines Platinstreifen; so wurde der in die Flüss. eintauchende Theil des negativen Eisendrahtes durchaus nicht oxydirt.

7) Kupfer mit Zink voltaisch verbunden, wurde in eine schwache Kochsalzlösung gebracht, und zwar so, dass jedes Metall in ein eigenes mit dieser Flüssigkeit gefülltes Gefäss eintauchte, ohne dass das Ganze eine geschlossene Kette bildete. Das Kupfer wurde unter diesen Umständen gerade so angegriffen, als wenn es für sich allein mit der Salzlösung in Berührung gestanden hätte.

8) Wurde der Versuch gerade so angestellt, wie in dem vorstehenden Falle, mit dem Unterschiede indessen, dass beide Metalle in dasselbe mit Salzwasser gefüllte Gefäss eintauchten; so verhielt sich das Kupfer vollkommen chemisch indifferent gegen die Flüssigkeit.

9) Liess man von jedem der Pole einer Säule einen Kupferstreifen ausgehen und denselben in ein eigenes mit Kochsalzlösung gefülltes Gefäss treten, ohne dass man beide Gefässe leitend mit einander verband; so wurden die Kupferstreifen eben so angegriffen, als hätten sie für sich allein in die Salzlösung getaucht.

10) Wurde der Versuch, wie so eben erwähnt, angestellt, die Flüss. beider Gefässe aber durch einen Metallbogen leitend verbunden, die Säule mithin geschlossen; so oxydirte sich der positive Kupferstreifen sehr schnell, während der negative völlig unangegriffen blieb. Diente als excitirende Flüss. ebenfalls Kochsalzlösung, so wurde bei geschlossener Kette das Kupfer der Plattenpaare eben so wenig oxydirt, als der negative Kupferpolstreifen, während bei offener Säule das Kupfer der Elemente gerade so stark angegriffen wurde, als hätte sich dieses Metall ausser aller Volta'schen Verbindung befunden.

11) Liess man von jedem Pole einer Säule einen Kupferstreifen oder Eisendraht ausgehen und jeden dieser Poldrähte in ein eigenes Gefäss treten, das zum Theil mit Quecksilber, theils mit gewöhnlichem Wasser oder Kochsalzlösung gefüllt war, reichten diese Drähte in ihren respectiven Gefässen bis in das Quecksilber hinein und standen letztere in leitender Verbindung durch einen Platinstreifen, dessen Enden ebenfalls in das Quecksilber beider Gefässe tauchten; so verhielt sich jeder Poldraht gegen die ihn umgebende Flüssigkeit gerade so, als wäre derselbe gar nicht mit einer Säule in Verbindung gewesen. Der negative wie der positive Streifen oxydiren sich gleich schnell.

Will man auch wirklich von der Annahme ausgehen, dass Eisen in Berührung mit Zink oder Kupfer durch den Contact mit Zink elektro-negativ werde, so erhellt aus Versuch 1, 3 und 7, dass dieser elektro-negative Zustand die Oxydation des Eisens und Kupfers weder in der Atmosphäre, noch in den lufthaltigen Flüssigkeiten zu verhindern im Stande ist. Man könnte jedoch einwenden wollen und sagen, dass der Grad der Negativität,

welchen diese Metalle im Contact mit dem positiven Zinke erlangen, nicht hoch genug sei, um deren Verwandtschaft zum Sauerstoff gänzlich aufzuheben. Allein von welcher Grösse auch die negative Spannung sein mag, welche man dem Eisen oder dem Kupfer unter Mithülfe einer offenen Säule giebt, so verhalten sich die genannten Metalle gemäss den Versuchen 2, 4 und 9 gegen den Sauerstoff auf dieselbe Weise, als ob dieselben mit letzterem für sich allein in Berührung ständen. Hieraus aber ergiebt sich nun das wichtige und mit den Principien der Elektrochemie in geradem Widerspruch stehende Resultat, dass der elektrische Tensionszustand eines Körpers oder dessen statische Elektricität auf dessen chemisches Verhalten auch nicht den geringsten Einfluss ausübt.

Wenn nun aus Vorstehendem sich ergiebt, dass der statisch-elektrische Zustand eines Körpers auf dessen chemisches Verhalten keine modificirende Wirkung ausübt, so scheint dagegen aus den Versuchen 5, 6, 8 und 10 zu erhellen, dass Metalle, welche unter dem Einflusse Volta'scher Ströme stehen, hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften wesentliche Veränderungen erleiden. Kupfer und Eisen z. B., als negative Pole einer geschlossenen Säule oder als die negativen Metalle einer geschlossenen Kette, werden weder von dem Salz-, noch von lufthaltigem gewöhnlichen Wasser angegriffen. Die heutige elektrochemische Theorie schreibt die unter diesen Umständen sich zeigende chemische Indifferenz der Metalle ihrem elektro-negativen Zustande zu.

Der Verf., dessen Theorie eine solche Erklärung nicht zulässt, giebt eine andere, aus seinen früheren Untersuchungen abgeleitete.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass luftfreies und sonst reines W. bei gewöhnlicher Temperatur eben so wenig auf Zink als auf Eisen wirkt; eben so weiss man, dass ersteres Metall zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft hat als das letztere. Bringen wir nun in Wasser, das Sauerstoff gelöst enthält, mit Zink verbundenes Eisen, so wird natürlich jenes zuerst vom Sauerstoff angegriffen. Würde unter diesen Umständen kein Strom entstehen, so müsste auch das Eisen sich oxydiren und in chemischer Hinsicht gerade so sich verhalten, als tauchte es für sich allein in Wasser ein. Nach den Grundsätzen der chemischen Theorie veranlasst aber jede chemische Thätigkeit eine Störung des elektrischen Gleichgewichtes der in Wechselwirkung begriffenen Stoffe, und namentlich muss, gemäss diesen Grundsätzen, in Folge der Oxydation des Zinkes, durch den im Wasser gelösten Sauerstoff bewerkstelligt, ein Strom erregt werden, der von dem genannten Metalle durch das Wasser in das Eisen geht, oder, um die gewöhnliche Ausdrucksweise zu brauchen, muss das Zink positiv, das Eisen negativ sein. Der fragliche Strom hat allerdings eine sehr geringe Stärke, theils wegen der schwachen

chemischen Action, welche in der Kette stattfindet, theils wegen der schlechten Stromleitungsfähigkeit des Wassers. Man hat ihm auch deshalb die Fähigkeit der Wasserzersetzung abgesprochen. Des Verf. Untersuchungen über die VOLTA'sche Polarisation der Elektroden und über den Einfluss, den gewisse Gasarten auf das elektromotorische Vermögen der Metalle ausüben, haben jedoch das Irrthümliche der eben erwähnten Annahme nachgewiesen und gezeigt, dass selbst der schwächste Strom nicht durch irgend einen Elektrolyten zu gehen vermag, ohne auf diesen zersetzend einzuwirken. Aus dieser Thatsache folgt aber auch, dass der durch das in Wasser eintauchende Zink-Eisen-Element erregte Strom das Wasser zerlegt. In sofern nun aber diese Flüssigkeit elektrolysirt wird, muss nothwendig an dem sogenannten negativen Theil unserer Kette, nämlich an dem Eisen, Wasserstoff auftreten. Ist nun auch die Menge des durch den Strom am Eisen ausgeschiedenen Wasserstoffes so klein, dass dieselbe sinnlich gar nicht wahrgenommen werden kann, so reicht sie doch hin, um über das Metall her eine Hülle zu bilden, welche die unmittelbare Berührung zwischen dem Eisen und dem im Wasser gelösten Sauerstoff, eben dadurch aber auch die chemische Wirkung dieser beiden Körper auf einander zu verhindern im Stande ist. Da aber das Wasser die so kleine Menge des an dem Eisen haftenden Wasserstoffes nach und nach auflösen muss, so ist nöthig, um das Metall dauernd gegen den Angriff des Sauerstoffes zu schützen, dass die weggenommene Wasserstoffschicht immer wieder durch eine neue ersetzt werde. Dies geschieht natürlich dadurch, dass fortwährend vom Zink durch das Wasser nach dem Eisen ein Strom kreist, d. h. dass Wasser ohne Unterbrechung elektrolysirt und letzterem Metalle Wasserstoff zugeführt wird. Möglich ist es indessen auch, wie der Verf. dies bereits in POGGENDORFF's Annalen ausgesprochen hat, dass die das Eisen schützende Hülle, anstatt blosser Wasserstoff, ein bis jetzt uns noch unbekanntes und äusserst leicht zersetzbares Wasserstoffsuboxyd wäre, und dass diese Substanz schützend auf das Metall dadurch wirkte, dass sie einen Theil ihres Wasserstoffes an den im Wasser gelösten Sauerstoff abträte.

Aus oben Gesagtem erhellt nun, dass das Geschütztwerden des Eisens gegen den Angriff des freien, im Wasser enthaltenen Sauerstoffes nicht als eine elektrische Wirkung irgend einer Art zu betrachten ist, eben so wenig z. B. als das Nichtrosten eines mit Firniss überzogenen Stückes Eisen. Die chemische Indifferenz, welche das Metall unter diesen Umständen zeigt, liegt in einer rein mechanischen Ursache begründet, und der VOLTA'sche Strom dient nur in sofern zum Schützen des Eisens, als derselbe Wasser zerlegt und um das negative Metall herum eine Hülle von Wasserstoff bildet. Die nämliche Ursache nun, welche bewirkt, dass das mit Zink voltaisch combi-

nirte Eisen in gewöhnlichem Wasser nicht rostet, ist es auch, welche beim Schützen des Kupfers gegen die Wirkung des Seewassers ins Spiel kommt.

Wenn nun nach Davy's Versuchen ein gewisses Verhältniss zwischen den Flächen des Schutzmetalles und des Kupfers beobachtet werden muss, damit dieses Metall vom Meerwasser nicht angegriffen werde, so erklärt sich diese Thatsache auf eine sehr einfache und genügende Weise. Es ist von selbst klar, dass eine Kupferplatte von gegebener Oberfläche, damit dieselbe vollständig und dauernd gegen die Einwirkung des Meerwassers geschützt sei, fortwährend von einer stätig zusammenhängenden Wasserstoffschicht bedeckt sein muss. Denken wir uns nun eine solche Platte, mit einer derartigen Hülle umgeben, in das Meerwasser gestellt, so ist klar, dass letzteres nach und nach den Wasserstoff auflösen, dadurch aber auch das Metall der Einwirkung der erwähnten Flüssigkeit bloslegen müsste. Um dies zu verhindern, ist durchaus nothwendig, dass der durch das Wasser der Kupferfläche entzogene Wasserstoff derselben augenblicklich wiedergegeben werde. Der zu diesem Behufe erforderliche Wasserstoff wird von dem Volta'schen Strome geliefert, den das mit dem Kupfer voltaisch verbundene Schutzmetall durch seine Oxydation erregt. Die Menge des in einer gegebenen Zeit an dem Kupfer ausgeschiedenen Wasserstoffes wird durch das Quantum des in der gleichen Zeit oxydirten Schutzmetalles bedingt, der Betrag dieser Oxydation aber durch die Summe der Berührungstheile, d. h. durch die Grösse der Oberfläche, welche das schützende Metall dem oxydirenden Medium darbietet.

Sollten die bereits vorgebrachten Thatsachen noch nicht als vollgültiger Beweis dafür betrachtet werden, dass Volta'sche Ströme direct mit dem Schützen der Metalle nichts zu thun habe, so werden folgende thatsächliche Angaben die Richtigkeit dieser Behauptung ausser allen Zweifel stellen.

Wird ein mit dem positiven Pole einer Säule verbundener Platindraht in verdünnte Schwefelsäure eingeführt und nachher in dieselbe Flüssigkeit ein Eisendraht gebracht, welcher an einem seiner Enden mit dem negativen Pole der Säule communicirt, so zeigt dieser Draht gegen die Säure ein chemisch unthätiges Verhalten, vorausgesetzt, die durch den Strom veranlasste Wasserstoffentbindung besitze einen gewissen Grad von Lebhaftigkeit. Bringt man umgekehrt den Platindraht mit dem negativen Pole der Säule in Verbindung, führt ihn dann in die genannte saure Flüssigkeit ein und lässt hierauf in letztere einen Eisendraht treten, der an einem seiner Enden mit dem positiven Pole verbunden ist, so verhält sich der Eisendraht in chemischer Beziehung ganz so wie Gold oder Platin, d. h. er gestattet dem an ihm ausgeschiedenen Sauerstoff sich frei zu entwickeln, und es wird derselbe nicht im Mindesten von der Säure, in die er taucht, angegriffen. Es ist

sogar möglich, den Versuch so anzustellen, dass zwei Eisendrähte, einer die Rolle der positiven, der andere die der negativen Elektrode spielend, zu gleicher Zeit unthätig gegen die saure Flüssigkeit sich verhalten oder in den Zustand der Passivität versetzt werden. Um diesen Zweck zu erreichen, führt man einen mit dem positiven Pole einer Säule verbundenen Platindraht in die gewässerte Schwefelsäure ein und bringt hierauf in dieselbe Flüssigkeit das freie Ende eines mit dem negativen Pole in Verbindung stehenden Eisendrahtes. Sind die Sachen in diesem Zustande, so setzt man das eine Ende eines zweiten Eisendrahtes mit dem positiven Pole der Säule in Berührung, lässt dann das andere Ende in die verdünnte Schwefelsäure tauchen und entfernt hierauf gänzlich den Platindraht. Unter diesen Umständen entwickelt sich Sauerstoff am positiven Eisendraht und Wasserstoff am negativen, ganz in der Weise, wie diese Erscheinung an Platin- oder Golddrähten stattfinden würde. *(Journ. für prakt. Chem. XX. S.* 129—151.)

Ueber Brechweinsteinvergiftung, von Orfila.

Nach den Versuchen des Verf. an Hunden wird auch der Brechweinstein äusserst schnell absorbirt und findet sich dann in allen Organen; in vorzüglicher Menge aber in der Leber und den Nieren, und in diesen auch noch ziemlich lange Zeit nach der Vergiftung, während er im Blute nur kurze Zeit nach der Vergiftung gefunden wird. Auch von den Secretionsorganen wird er, ganz wie die arsenige Säure, nur aber viel schneller, wieder ausgeschieden; er findet sich dann in den secernirten Flüssigkeiten, am spätesten noch im Harn. Uebrigens wird er von den thierischen Flüssigkeiten und den Organen z. Th. zersetzt und unlöslich gemacht, man muss daher, um das Antimon nachzuweisen, die ganzen Organe, und vorzugsweise Leber und Nieren, trocknen, mit Salpetersäure verkohlen und die erhaltene Kohle ganz so behandeln, wie der Verf. für Arsenikvergiftungen vorschreibt, selbst die Anwendung des Marsh'schen Verfahrens nicht ausgeschlossen. Die Natur der erhaltenen metallischen Anflüge ist natürlich dann auf die bekannte Art noch näher zu untersuchen. *(Mém. de l'acad. roy. de Medec. T. VIII. p.* 509—522.)

Kleinere Mittheilungen.

Aqua laurocerasi und *Aq. amygdal. amar.* sind nach Veltmann leicht dadurch zu unterscheiden, dass letzteres, mit Ammoniak vermischt, schnell milchweiss wird, ersteres nur nach längerer Zeit und in nicht so hohem Grade. *(Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 235.)

Phosphorzink. Bekanntlich erhält man beim Schmelzen von Zink mit saurem phosphorsauren Natron in einer Retorte ein sehr entzündliches Sublimat von orangerothen Nadeln. Schmilzt man nach WÖHLER vor dem Löthrohre auf Kohle Zink mit Phosphorsalz zusammen, so zeigen sich selbst nach Beendigung des Blasens eine Menge kleiner Phosphorflämmchen. *(Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 236.)

Reduction der Chromsäure. Nach WÖHLER wird die Chromsäure in ihren Auflösungen durch salpetrige Säure zu Oxyd reducirt. *(Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 236.)

Schwefelsaures Bleioxyd löst sich nach WÖHLER leicht in neutralem weinsauren Ammoniak auf; die concentrirte Lösung gesteht nach einiger Zeit zu einer steifen Gallerte. *(Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 235.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Bei *August Schmidt* ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Dietrich, Dr. D., Pharmaceutisch-vegetabilische Rohwaarenkunde. 8. geh. 1stes Heft mit 10 illüm. Kupfertafeln. 18 Gr.

Wer auf den ersten Band, welcher aus 5 Heften besteht, voraus bezahlt, erhält denselben für 3 Thlr.

Das 1ste Heft enthält Samen, welche sämmtlich mit der grössten Sorgfalt nach der Natur gezeichnet, gestochen und illuminirt sind.

Bei E. Kummer in Leipzig ist soeben erschienen:

Rabenhorst, L., *Flora Lusatica*, oder Verzeichniss und Beschreibung der in der Ober- und Niederlausitz wild wachsenden und häufig cultivirten Pflanzen. 2ter Band. Kryptogamen. gr. 8. 2 Thlr. 18 Gr.

Das Werk ist hiermit geschlossen. Wir erlauben uns mit Recht, auf dieses Buch aufmerksam zu machen, da sich über den hohen wissenschaftlichen und praktischen Werth des 1sten Bandes bereits die Stimmen der ersten Botaniker in der Linnäa, der Regensb. botan. Zeitung, der Abendzeitung, dem Archiv der Pharmacie u. s. w. ausgesprochen haben. Wir bemerken nur noch, dass der Verf. den 2ten Band mit noch grösserer Sorgfalt und so practisch bearbeitet hat, wie die botan. Literatur bisher noch keine ähnliche Kryptogamen-Flora aufzuweisen hatte.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

19. Septbr. 1840. № 38.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Das im normalen menschlichen Körper enthaltene Kupfer und Blei, von Devergie. — Vergiftung durch Kupfersalze, von Lefortier und Orfila. — Vermögen mehrer Salze, Wasser aus der Atmosphäre anzuziehen, von H. v. Blücher. — Talgsäure und deren Zersetzung in der Hitze, von Redtenbacher. — Margarinsäure, von Varrentrapp. — Zusammensetzung des Chelidonins und Jervins, von Will. — Narcitin, von Jourdain.

Kl. Mitth. Atomgewicht des Kohlenstoffs. — Fällung metallischen Kupfers durch Zink. — Eisenoxyd. — Schwefelsaure Indiglösung.

Ueber das im normalen menschlichen Körper enthaltene Kupfer und Blei, von A. Devergie.

Einige in der gerichtlich-medicinischen Praxis gemachte Beobachtungen hatten die Aufmerksamkeit des Verf. auf einen Kupfer- und Bleigehalt der Asche animalischer Substanzen aufmerksam gemacht. In Gemeinschaft mit Hervy fortgesetzte Versuche führten zu dem Resultate, dass alle Eingeweide und selbst das Muskelfleisch und das Blut im normalen Zustande stets kleine Mengen Kupfer und Blei enthalten. Auch Mangan, welches die Ursache der rosenrothen Färbung ist, die man zuweilen an dem Behufs einer Untersuchung auf Arsen dargestellten Kalisalze bemerkt, fehlt selten. Das Kupfer ist bekanntlich schon früher durch Gahn im Papiere, durch Meissner, Sarzeau und Bontigny an vielen Pflanzentheilen nachgewiesen worden. — In der Bleikolik ist das Blei von Mehrern aufgesucht worden, aber weder Merat und Barruel noch Tanquerel des Planches konnten es im Urin, auch Chevallier nicht im Blute finden, dagegen fanden Tiedemann u. Gmelin bei einem absichtlich vergifteten Hunde das Blei in den *venis meseraicis* wieder; und Guibourt hat es später im Gehirne eines an *epilepsia saturnina* Verstorbenen nachgewiesen. Auch der Verf. fand in einem ähnlichen Falle in allen Organen und im Blute mehr Blei als Kupfer. Direct durch Reagentien lässt sich die geringe Menge von Blei in den thierischen Flüssigkeiten nicht nachweisen. Nach folgendem Verfahren hat jedoch der Verf. bei allen von ihm seitdem gemachten Untersuchungen ohne Unterschied beide

Metalle aufgefunden: Man trocknet die thierische Substanz in einer Porzellankapsel, verbrennt sie und äschert sie bei Rothglühhitze ein, indem man dazwischen die Kohle von Zeit zu Zeit mit dest. Wasser wäscht. Was sich von der Asche nicht in Wasser löst, wird in Salzsäure aufgenommen, der grösste Theil der Säure verjagt mit Wasser verdünnt. Schwefelwasserstoff giebt in dieser Lösung stets einen schwarzen oder braunen Niederschlag; diesen sammelt und wäscht man aus, behandelt ihn dann mit etwas Salzs. und Königswasser, wobei sich Schwefel abscheidet, filtrirt die entstandene Lösung, verjagt den Säureüberschuss, löst wieder in Wasser auf, fällt das Blei durch Schwefelsäure, dampft, ohne zu filtriren, Alles zur Trockne ab, wägt den Rückstand, zieht das schwefels. Kupfer mit Wasser aus, trocknet das rückständige schwefels. Blei und wägt es; die Differenz ist schwefels. Kupfer. Wo es verlangt wird, kann man die Metalle leicht vor dem Löthrohre oder durch Wasserstoff reduciren. Der Verf. fand:

	schwefels. Blei.	schwefels. Kupfer.
Bei einem neugebornen Kinde:		
in der Substanz des Darmkanals	0,001 Grm.	0,001 Grm.
Bei einem Kinde von 8 Jahren:		
in der Substanz des Magens	0,004 „	0,005 „
Bei einem 14jährigen Kinde:		
in der Substanz des Darmkanals	0,025 „	0,030 „
Bei einer erwachsenen Frau:		
im Magen	0,020 „	0,025 „
in den Eingeweiden	0,030 „	0,035 „
desgl.	0,040 „	0,046 „
Bei einem erwachsenen Manne:		
in den Eingeweiden	0,025 „	0,037 „
desgl. (bei weniger starker Verkohlung	0,035 „	0,040 „
in der Gallenblase	0,003 „	0,002 „
Bei einem an *encephalopathie saturnine* gestorbenen Manne:		
im Magen	0,030 „	0,020 „
in den Lungen	Spuren	Spuren
in den Nieren (8 Unzen)	0,002 „	0,001 „
in den *faecibus*	0,023 „	0,030 „
in der Gallenblase und Galle	0,004 „	0,001 „
in der Harnblase	0,005 „	0,003 „
in 1 Pfund Muskelfleisch	0,026 „	0,024 „
in 7 Unzen Blut	0,050 „	0,044 „

Das aus den Eingeweiden erhaltene Blei ging verloren, doch war darin

wenigstens 7 mal mehr Blei, als Kupfer. Auffallend ist daher, dass die Faeces dagegen Kupferüberschuss enthielten.

Die aus diesen Resultaten zu machenden Folgerungen ergeben sich von selbst. Der Verf. hält übrigens die Sache selbst für wiederholter bestätigender Versuche sehr bedürftig. (*Ann. d'Hygiène* 1840. *Juill. p.* 180 — 188.)

Ueber die Vergiftung durch Kupfersalze, von Lefortier und Orfila.

Aus diesen beiden von einander unabhängigen Abhandlungen, deren erste in den *Annal. de Hygiène* 1840. *Juill. p.* 97 — 136, die zweite aber in den *Memoires de l'academie royale de medecine T. VIII. p.* 522 — 567 enthalten ist, entnehmen wir Folgendes vom chemischen Standpunkte aus Interessante:

Lefortier hat durch Versuche an Hunden erwiesen, dass blankes metallisches Kupfer von den Säften des Darmkanals nicht angegriffen wird; dass dagegen Kupferoxydul, Kupferoxyd, kohlens. Kupferoxyd, phosphors. Kupferoxyd sämmtlich schnell in Auflösung übergehen, so schnell, dass die nach kurzer Zeit durch Erbrechen entleerten Flüssigkeiten, verdünnt und filtrirt, einen sehr deutlichen Kupfergehalt zeigen. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, dass das gewöhnliche phosphorsaure Kupferoxyd schon durch Kochen mit Wasser in lösliches saures Salz und unlösliches, krystallinisches basisches Salz zerfällt. — Essigs., salpeters. und schwefels. Kupferoxyd werden dagegen bald im Magen in der Art zersetzt, dass sie z. Th. mit dem Eiweiss und der Substanz der Wände unlösliche Verbindungen eingehen. Bei Versuchen an Hunden, in deren Magen man die Lösungen dieser Salze brachte, durch Zuschnüren der Kehle aber Erbrechen verhinderte und später Erstickungstod herbeiführte, fand sich allemal in dem Filtrate der verdünnten Magencontenta nur wenig Kupfer, dagegen erhielt man aus den festen Theilen und den Magenhäuten durch Incineration viel Kupfer. Beim essigs. Kupfer geht diese Zersetzung am schnellsten vor sich; hier fand sich ein grosser Theil des Kupfers in den auf den verdünnten Magencontentis sich abscheidenden Fett- und Eiweissklügelchen.

Orfila hat sich durch Versuche, die nach seinen bekannten Methoden angestellt wurden, überzeugt, dass essigs. und schwefels. Kupfer, in den Magen oder ins Zellgewebe von Hunden gebracht, schnell absorbirt werden und sich sehr bald in allen Organen des Körpers wiederfinden; wenigstens wurde es in Leber, Milz, Nieren, Lungen, Herz und Eingeweiden gefunden. Das absorbirte Kupfer wird schon durch Kochen mit Wasser ausgezogen. Dadurch unterscheidet es sich von dem normalen Kupfer, welches nur durch

Einäscherung (z. Th. durch Ausziehung mit concentrirten Säuren) nachgewiesen werden kann.

Bei Untersuchungen auf Kupfervergiftung hat man daher die Contenta des Darmkanals und Excremente zuerst mit Wasser auszukochen und das Decoct durch Ansäuerung und Eintauchung blanken Eisens (das empfindlichste Mittel), so wie andere Reagentien auf Kupfer zu prüfen; auch die etwa vorhandenen verdächtigen Nahrungsmittel. Wird so nichts gefunden, so kann die Einäscherung zu nichts führen, da bekanntlich viele Vegetabilien normales Kupfer enthalten. Man muss dann zunächst den Darmkanal, dann aber auch die andern grössern Eingeweide 1 Stunde lang mit destillirtem Wasser auskochen (wobei man wieder die entfernter vom Magen liegenden, also einer blos mechanischen Imbibition nicht wohl ausgesetzten Organe zuerst nimmt), das Decoct abdampfen, den Rückstand mittels chemisch reiner Salpetersäure verkohlen, die Kohle mit salpetersäurehaltiger Salzsäure ausziehen und diese Lösung prüfen, oder auch denselben mit Salpeter verpuffen, die Salzmasse mit Wasser ausziehen, den Rückstand glühen, in Salzsäure lösen u. s. w. — Einäscherung der durch Wasser erschöpften Organe und Behandlung der Asche mit Säuren u. s. w. könnte nur dann wichtig sein, wenn dadurch noch eine, den durch Versuche freilich noch zu bestimmenden grössten normalen Kupfergehalt übersteigende Kupfermenge gewonnen würde. — Lefortier empfiehlt auch unmittelbare Reduction des Kupfers durch Schmelzen der verkohlten Organe mit Soda.

Orfila macht bei der Gelegenheit im Allgemeinen auf die Zeichen aufmerksam, durch welche entschieden werden kann, ob ein Gift etwa erst nach dem Tode eingebracht wurde. Hier können natürlich nur chemisch-locale, nicht dynamische Affectionen der Organe vorhanden sein, und das Gift selbst kann sich nur an Orten finden, wohin es durch Imbibition gelangt sein kann, die übrigens auch im todten Körper nur langsam fortschreitet und in dem allmäligen Unlöslichwerden des Giftes durch Verbindung mit der organischen Substanz ihre Grenze findet. Bei schon begrabenen Leichen würde in dieser Beziehung besonders eine Untersuchung des Gehirns und der Brusteingeweide auf absorbirtes Gift von Wichtigkeit sein.

Ueber das Vermögen mehrerer Salze, Wasser aus der Atmosphäre anzuziehen, von H. v. Blücher.

Bei Bestimmung des Magnesiagehaltes einer Flüssigkeit durch das Wägen der geglühten schwefelsauren Magnesia fand sich, dass diese, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, innerhalb 24 Stunden etwa 30 p. c. an Gewicht

zunahm und allmälig, nach Verlauf von 8 Tagen, 7 At. Wasser anzog, worauf keine weitere Gewichtszunahme eintrat.

Bis zur Austreibung des letzten Atoms Wasser geglühtes und dann sehr fein zerriebenes schwefelsaures Zinkoxyd (1,871 Grm.) zog in derselben Zeit 7 At. Wasser (1,439 Grm.) aus der Luft an und blieb dann mehrere Wochen hindurch im Gewichte unverändert.

1,274 Grm. durch Glühen vom Wasser befreites, fein zerriebenes schwefelsaures Nickeloxyd vom 8. bis zum 20. Juli der Luft ausgesetzt, zogen 0,875 Grm. oder 6 At. Wasser an. Der gefundene Wassergehalt betrug daher 40,72, der berechnete 41,01 p. c.

0,500 Grm. des bis zur Austreibung des letzten Atoms Wasser geglühten gewöhnlichen phosphorsauren Natrons, welches nunmehr die Silbersolution weiss fällte, zogen vom 11. bis 27. Juli, wo Stillstand eintrat, 0,334 Grm. oder 10 Atome Wasser an. Im Vacuo der Luftpumpe über Schwefelsäure verlor dies Salz nach vier Tagen seinen Wassergehalt bis auf etwa 1 p. c., welches nach längerer Zeit wahrscheinlich auch entwichen wäre.

1,962 Grm. des gewöhnlichen krystallisirten phosphors. Natrons verloren nach vier Tagen, wo keine weitere Gewichtsabnahme erfolgte, im Vacuo über Schwefelsäure 1,174 Grm. oder 24 At. Wasser. Der gefundene Verlust betrug mithin 59,83, der berechnete 60,17 p. c. Dieses noch 1 At. basisches Wasser enthaltende Salz, vom 21. bis 30. Aug., wo keine weitere Gewichtszunahme eintrat, der Luft ausgesetzt, zog 0,679 Grm., genau 14 At., Wasser an.

2,269 Grm. geglühtes Chlorbaryum hatten nach Verlauf von einigen Tagen 0,395 Grm. Wasser, sehr genau 2 At., angezogen.

2,195 Grm. krystallisirtes Glaubersalz verloren nach 24 St. im Vacuo über Schwefelsäure 1,219 Grm., mithin alles Wasser, und zogen nachher kein Wasser wieder an, obwohl sie zu derselben Zeit wie die anderen Salze der Luft ausgesetzt waren.

Ausser den genannten Salzen wurden unter andern noch kohlensaures Natron, gewöhnlicher Kalialaun und Borax, sämmtlich durch Glühen vom Wasser befreit, gleichzeitig der Luft ausgesetzt, und gefunden, dass auch diese allmälig atmosphärisches Wassergas chemisch binden. 1,657 Grm. geglühtes kohlensaures Natron hatten z. B. vom 8. Juli bis zum 7. Aug., täglich gewogen eine ziemlich regelmässige Gewichtszunahme zeigend, 2,116 Grm. Wasser angezogen, was schon über 7 At. beträgt. 2,250 Grm. des gewöhnlichen mit 10 At. Wasser krystallisirenden Salzes verloren nach 48 Stunden im Vacuo über Schwefelsäure 1,264 Grm. oder 56,18 p. c. Wasser. Es sind also 9 At., der Rechnung nach auf 100 Th. 56,48, Wasser ent-

wichen. Das auf diese Weise noch 1 At. Wasser, selbst im Vacuo, zurückhaltende Salz zog, viel rascher als das geglühte, Wasser aus der Luft an, denn nach 14 Tagen fehlte nur noch ein halbes an 10 At. Wasser.

2,821 Grm. geglühter Kalialaun hatten vom 21. Juni bis zum 7. Aug. in auffallend regelmässiger Zunahme 1,803 Grm. Wasser angezogen, mithin schon etwas über 18 At.

1,598 Grm. geschmolzener und möglichst fein geriebener Borax zogen vom 17. Juli bis 7. Aug. 0,537 Grm. Wasser an, und dürften wahrscheinlich 10 At. aufnehmen, da man fand, dass gewöhnlicher, im Vacuo über Schwefelsäure von einem grossen Theile seines Wassers befreiter Borax schon nach acht Tagen fast den ganzen Verlust aus der Atmosphäre ersetzt hatte. *(Pogg. Ann. L. p.* 541—544.)

Ueber Talgsäure und deren Zersetzung in der Hitze, von Redtenbacher.

Der Verf. reinigte die in der Fabrik von Merck aus Ochsentalg dargestellte weisse, krystallinische, wachsfreie, bei 65° C. schmelzende Talgsäure durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol, Wiederauflösen in Kali und Fällen durch Salzsäure, bis ihr Schmelzpunkt constant bei 70° C. blieb. Die Resultate der Analyse wichen sehr von Chevreul ab, denn man erhielt:

C	76,53	76,40	76,93	76,82	76,64	76,57	76,79	68 = 5197,6	77,04
H	12,95	12,75	13,13	12,95	12,96	12,64	12,67	136 = 848,6	12,58
O	10,52	10,85	9,94	10,23	10,40	10,79	10,54	7 = 700,0	10,38
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	6746,2	100,00

Das Silbersalz, durch Fällung der alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit Silbersolution dargestellt, gab:

C	54,90	55,12	55,04	68 = 5197,6	55,15
H	9,01	9,03	8,99	132 = 823,6	8,74
O	5,36	5,12	5,24	5 = 500,0	5,31
AgO	30,73	30,73	30,73	2 = 2903,2	30,80
	100,00	100,00	100,00	9424,4	100,00

Das neutrale Bleisalz durch Fällung derselben Lösung mit einer durch essigs. angesäuerten Bleizuckerlösung erhalten, gab:

C	55,90	68 = 5197,6	55,83
H	8,96	132 = 823,6	8,85
O	5,59	5 = 500,0	5,37
PbO	29,55	2 = 2789,0	29,95
	100,00	9310,2	100,00

Wenn man in die Auflösung der Säure in absolutem Alkohol Salzsäuregas bis zur Sättigung leitete, dann erwärmte und durch Schütteln mit warmem Wasser die Salzsäure entfernte, so erhielt man eine durchscheinende, krystallinische, farblose, nicht sehr harte, bei 30—31° schmelzende, nicht destillirbare, fast geruchlose Masse, welche durch Kochen mit Kali Talgsäure und Alkohol gab, durch Kochen mit kohlens. Natron sich durch Ausscheidung weisser Flocken trübte. Der mit Wasser gewaschene Talgsäureäther bestand aus:

C	77,07	72	77,49	oder 140	77,27
H	12,84	144	12,65	280	12,62
O	9,99	7	9,86	14	10,11
	100,00		100,00		100,00

Die erstere Formel würde $\overline{St} + AeO + H_2O$ ($C_{68} H_{132} O_5 + C_4 H_{10} O + H_2 O$) geben, die zweite eine dem Stearin analoge Verbindung, welche statt Glyceryl Aethyl enthält, nämlich $2 C_{68} H_{132} O_5 + C_4 H_{10} O + 3 H_2 O$. Lassaigne's Stearinsäureäther $\overline{St} + 2 AeO$ konnte der Verf. nicht erhalten.

Talgsaures Natron, dargestellt durch Kochen des Säurehydrats mit überschüssigem kohlens. Natron, Auspressen und Trocknen, Wiederauflösen in Alkohol u. s. w., bestand aus:

C	70,87	68 =	5197,6	71,17
H	11,24	132 =	823,6	11,38
O	7,38	5 =	500,0	6,85
NaO	10,51	2 =	781,8	10,70
	100,00		7303,8	100,00

Die Talgsäure ist also eine zweibasische Säure $= C_{68} H_{132} O_5 + 2 H_2 O$.

Bei Destillation der Talgsäure erhielt der Verf. dieselben Resultate wie Chevreul, nämlich wenig Kohlensäure und Wasser, ein nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehendes Brenzöl und ein Destillat, welches ziemlich weiss, krystallinisch und von fast gleichem Schmelzpunkte, wie die Talgsäure war und anfangs auch für solche gehalten wurde. Einige Analysen zeigten jedoch einen geringeren Wasserstoffgehalt. Bindet man die destillirte Säure an Natron und behandelt das Salz mit Aether, so zieht dieser Brenzöl und Margaron aus, und das so gereinigte Salz liefert dann durch Zersetzung mit Salzsäure eine bei 60—61° schmelzende, in Zusammensetzung * und allen andern Punkten mit dem durch Destillation von Ochsentalg und aus Menschenfett darstellbaren Margarinsäurehydrat identische Säure, nämlich

* Vergl. die folgende Abhandlung von Varrentrapp.

C	76,00	34 =	2598,8	75,92
H	12,57	68 =	424,3	12,39
O	11,42	4 =	400,0	11,69
	100,00		3423,1	100,00

Aus dem Aether, mit welchem man das Natron- und besser das Kalksalz der destillirten Talgsäure behandelt, krystallisirt eine, durch Umkrystallisiren zu reinigende, weisse, perlmutterglänzende, schuppige, bei 77° schmelzende, dem Margaron identische Substanz, nämlich:

C	83,72	83,86	83,50	83,18	33 =	2522,4	83,13
H	13,90	13,87	13,85	13,82	66 =	411,8	13,57
O	2,38	2,27	2,65	3,00	1 =	100,0	3,30
	100,00	100,00	100,00	100,00		3034,2	100,00

Durch Destillation ganz reiner Talgsäure mit Kalkerde erhielt man ein dem Margaron ähnliches, aber bei 82° schmelzendes Produkt, welches bestand aus:

C	83,77	45 =	3439,6	83,38
H	13,81	90 =	561,6	13,68
O	2,42	1 =	100,0	2,44
	100,00		4101,2	100,00

also als $C_{33} H_{66} O + C_{12} H_{24}$ betrachtet werden könnte, was indess den höhern Schmelzpunkt nicht erklärt. Das Stearon Bussy's ist zu bezweifeln.

Das von dem Margaron getrennte und durch Rectification gereinigte Brenzöl besteht aus:

C	85,15	85,12	1 =	76,44	85,96
H	14,08	14,18	2 =	12,48	14,04
O	0,77	0,70			
	100,00	100,00		88,92	100,00

Talgsäurehydrat $C_{68} H_{136} O_7$ giebt also durch Destillation $C_{34} H_{68} O_4$ (Margarinsäurehydrat), $C_{33} H_{66} O$ (Margaron), CO_2, $H_2 O$ und CH_2, nämlich:

6 At.	Margarinsäurehydrat	$C_{204} H_{408} O_{24}$
1 „	Margaron	$C_{53} H_{66} O_1$
1 „	Wasser	$H_2 O_1$
1 „	Kohlensäure	$C_1 O_2$
	Kohlenwasserstoff	$C_{34} H_{58}$
4 At.	Talgsäurehydrat	$C_{272} H_{541} O_{28}$

Bereits Berzelius hat es ausgesprochen, dass man die Talgsäure und Margarinsäure als Oxyde desselben Radikals betrachten könne; dieses Radikal — Margaryl — würde $= C_{34} H_{65}$ sein, und dann die wasserfreie

Margarinsäure = R + 3 O (Margarylsäure), die wasserfreie Talgsäure = 2 R + 5 O (Untermargarylsäure). Das Margaron könnte dann Margaryloxyd C_{34} H_{66} O sein. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass bei der Destillation zunächst 2 Atome Talgsäurehydrat zerfallen in Wasser, Margaron und 3 At. Margarinsäurehydrat, und dass letzteres erst bei weiterer Zersetzung wieder in Margaron, Kohlensäure, Wasser und Kohlenwasserstoff (C_{32} H_{64}) zerfällt. Damit stimmt auch die sehr geringe Kohlensäureentwicklung überein.

Bromeis hat in einer alsbald mitzutheilenden Abhandlung gezeigt, dass Talgsäure durch Salpetersäure zu Margarinsäure oxydirt werde. — Erwärmt man Talgsäure mit Chromsäure, Schwefelsäure und etwas Wasser, so wird die Mischung grün von gebildetem Chromoxyd, die veränderte Säure schmilzt bei 64—65° und lässt sich durch Krystallisiren aus Alkohol in Talgsäure und bei 59—60° schmelzende Margarinsäure scheiden. *(Ann. der Pharm. XXXV. S. 46—65.)*

Ueber Margarinsäure, von F. Varrentrapp.

Bussy hat gezeigt, dass Ochsentalg und Hammeltalg, welche keine Margarinsäure enthalten, durch Destillation Gemenge geben, welche keine Talgsäure mehr, aber eine der aus Menschenfett darstellbaren Margarinsäure sehr ähnliche oder identische Säure liefern.

Der Verf. unterwarf Ochsentalg, Schweineschmalz, Olivenöl und rohe Oelsäure der trocknen Destillation. Er erhitzte in gläsernen Retorten über freiem Feuer anfangs so rasch als möglich; war der Siedepunkt bald erreicht, so liess man das Feuer schwächer werden. Bis dahin entwickelte sich etwas Wasser, aber keine andern Gase und nur noch wenig Dämpfe von Fettsäuren. Jetzt beginnt aber ein rasches Kochen, wobei jedoch kein Uebersteigen zu fürchten ist, wenn man die Retorten nicht zu sehr gefüllt hat. Die Produkte verdichteten sich leicht in der nicht abgekühlten Vorlage und waren stets von grösserer (nur bei Ochsentalg gleicher) Consistenz wie das angewendete Fett. In einer Wulf'schen Flasche lässt sich noch Kohlenwasserstoff und stark riechender Stoff (Akrol) condensiren; ausserdem entweichen Kohlensäure und Kohlenwasserstoff. — Die Destillationsprodukte wurden erst von ihren flüssigen Antheilen durch mehrmaliges Pressen möglichst geschieden, dann die krystallisirbare Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, Verseifen und Abscheiden durch Salzsäure gereinigt; dieselbe liess sich auch destilliren, und bräunte sich dabei nur zuletzt etwas; man reinigte sie daher völlig durch Destillation, wobei der mittlere Theil des Destillats, als der

reinste, abgesondert wurde. — Derselbe war bei allen untersuchten Fetten weiss, krystallinisch, bei 55 — 56° schmelzbar, verlor durch Schmelzen mit Bleioxyd 3,29 — 3,30 p. c. Wasser und bestand aus:

C	76,89	76,87	76,80
H	12,16	12,59	12,72
O	11,05	10,53	10,47
	100,00	100,00	100,00

Das mit dieser Säure dargestellte Natronsalz enthielt 9,82 p. c. Natron (Atomgew. der Säure 3700); ein aus der alkoholischen Lösung des Natronsalzes gefälltes Silbersalz enthielt 30,25 — 30,23 p. c. Silberoxyd, woraus das Atomgewicht der wasserfreien Säure = 3340. Das Silbersalz enthielt übrigens nur 54,4 Kohlenstoff. — Bei genauerer Untersuchung fand sich, dass man, wenn aus dem Natronsalze ein Kalksalz bereitet, dieses getrocknet und mit Aether behandelt wurde, ein Oel und eine krystallisirbare, mit Basen nicht verbindbare Substanz auszog, welche kohlenstoffreicher waren als die Säure. (Aus der vorigen Abhandlung ist bekannt, dass dies ein flüssiger Kohlenwasserstoff und Margaron sein müssen.) Man verwandelte nun alle erhaltene Margarinsäuren in Kalksalze, reinigte diese mit Aether und schied dann die Säuren ab. Sie schmolzen jetzt alle bei 60° und bestanden aus:

C	75,35	75,43	75,87	75,64	75,66	75,65	75,85	34 = 2598,79	75,92
H	12,33	12,70	12,22	12,86	12,69	12,66	12,42	68 = 424,30	12,39
O	12,32	11,87	11,91	11,49	11,66	11,69	11,73	4 = 400,00	11,69
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	3423,09	100,00

Das oben untersuchte Silbersalz enthielt:

C	54,41	54,32	34 =	2598,8	54,571
H	8,74	8,78	66 =	411,8	8,647
O	6,60	6,67	3 =	300,0	6,301
AgO	30,25	30,23	1 =	1451,6	30,401
	100,00	100,00		4762,2	100,000

Die Säure ist also = $C_{34}\ H_{66}\ O_3 + H_2\ O$ und das Atomgewicht der wasserfreien Säure = 3310,6.

Fällt man die alkoholische Lösung des reinen Natronsalzes mit einer durch etwas Essigsäure angesäuerten Bleizuckerlösung, so erhält man ein weisses, bei 100° schmelzendes Bleisalz, welches besteht aus:

C	55,04	34	55,23
H	8,84	66	8,75
O	6,41	3	6,38
PbO	29,71	1	29,64
	100,00		100,00

Das durch Sättigung der Säure mit conc. Aetznatronlauge, Auspressen der Seife, Auslegen derselben an die Luft und Ausziehen mit starkem Alkohol, worin es sehr leichtlöslich ist, bereitete Natronsalz zersetzt sich in vielem Wasser in ein saures und ein basisches Salz, mit wenig Wasser giebt es eine steife, beim Erkalten fest werdende Masse, aus der sich durch Pressen das Wasser grösstentheils entfernen lässt. Dasselbe enthält 10,5 — 10,7 p. c. Natron.

Das Barytsalz, aus der alkoholischen Lösung des Natronsalzes durch wässrige Chlorbaryumlösung gefällt, war dem von Chevreul beschriebenen Barytsalze der Säure des Menschenfettes ganz ähnlich und enthielt 22,42 — 22,46 Baryt.

Durch mehrtägige Digestion des neutralen Bleisalzes mit Bleiessig bei gelinder Wärme erhält man ein körniges, nicht mehr ohne Zersetzung schmelzbares Salz, welches Essigsäure enthält. Es enthält:

C	29,99	72 =	5503,32	29,88
H	4,67	138 =	861,08	4,67
O	5,40	9 =	900,00	4,89
PbO	59,94	8 =	11156,00	60,56
	100,00		18420,40	100,00

also $2\ C_{34}\ H_{66}\ O, PbO) + C_4\ H_6\ O_3, 6\ Pb\ O$.*

Leitet man durch die alkoholische Lösung des Margarinsäurehydrats Salzsäuregas, so scheidet sich bald der Margarinsäureäther als Oel oben ab. Derselbe lässt sich jedoch nicht ohne Zersetzung überdestilliren, auch nicht ohne alle Zersetzung mit einer Lösung von kohlens. Natron behandeln. Der blos mit kochendem Wasser gewaschene Aether bestand aus:

C	76,82	38 =	2904,53	76,86
H	12,74	76 =	474,22	12,55
O	10,44	4 =	400,00	10,50
	100,00		3778,47	100,00

Man mengte Margarinsäure mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts gebranntem Kalk und destillirte, bis sich das Destillat stark färbte. Das Destillat wurde durch Kali von Säure und durch Umkrystallisiren aus Aether (weniger gut aus Alkohol) von dem zugleich gebildeten Oele gereinigt, welches bei mehr Kalk so reichlich entsteht, dass man kein Margaron abscheiden kann. — Das so erhaltene Margaron schmilzt bei 76° und besteht aus:

---

* Auch durch Digestion von benzoësaurem Bleioxyd mit Bleiessig erhält man eine körnige Verbindung $C_{14}\ H_{10}\ O_3, 2\ PbO + 2\ (C_4\ H_6\ O_3, 3\ PbO)$; sie enthält nämlich 12,1 C, 1,0 H, 6,1 O, 80,8 PbO.

C	82,98	82,94	82,31	33 =	2522,35	83,13
H	13,78	13,31	13.77	66 =	411,82	13,57
O	3,24	3,25	3,92	1 =	100,00	3,30
	100,00	100,00	100,00		3034,18	100,00

Das erwähnte Oel konnte nicht von dem darin aufgelösten Mangaron gereinigt werden.

Destillirt man die Margarinsäure für sich, so giebt sie etwas Kohlensäure und Margaron (nebst etwas öligem Kohlenwasserstoff); der grösste Theil destillirt aber unverändert über.

Es war nun nöthig, sich die Margarinsäure aus Menschenfett darzustellen, welche nach Chevreul ganz anders zusammengesetzt ist, als die oben beschriebene und durch Destillation der Talgsäure entstehende. — Man verseifte Menschenfett, zersetzte die Seife, presste die grösste Menge der Oelsäure aus und reinigte die Margarinsäure durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Sie bestand im Mittel von vier Analysen aus 75,5 C, 12,5 H und 12,0 O; das Silbersalz enthielt 30,48 Silberoxyd, 54,65 C, 8,72 H, 6,15 O. Es findet also völlige Uebereinstimmung mit der untersuchten Margarinsäure statt. — Gleiche Identität in jeder Beziehung zeigte die von Dr. Mayer aus Olivenöl dargestellte Margarinsäure. *(Annal. der Pharm. XXXV. S.* 65 — 86.)

Zusammensetzung des Chelidonins und Jervins, von Dr. H. Will.

Das untersuchte Chelidonin war von Probst selbst dargestellt; ein rein weisses, zartes Pulver, schmelzbar, entzündlich, ohne Rückstand verbrennlich. Das lufttrockne Chelidonin enthält noch 4,65 — 5,13 p. c. oder 2 At. Wasser, welches jedoch bei 100° C. vollständig weggeht. Mit Aetzkali geschmolzen entwickelt es viel Ammoniak. Seine salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen flockigen, körnigen Niederschlag, der sich ohne Zersetzung auswaschen lässt und durch Kochen mit Salpetersäure nicht zersetzt wird.

Das bei 100° getrocknete Chelidonin besteht aus:

C	69,07	68,76	68,30	40 =	3057,40	68,90
H	5,62	5,65	5,60	40 =	249,59	5,62
N	12,19			6 =	531,12	11,97
O				6 =	600,00	23,51
					4438,11	100,00

Das kryst. Chelidonin enthält dazu noch 2 At. Wasser und sein Aequiv. ist daher 4663,07.

Die bei 100° getrocknete Chlorplatinverbindung hinterlässt 17,42 — 17,62 p. c. Platin, besteht also aus 30 Platinchlorid und 70 salzsaures Chelidonin, oder ist = C_{40} H_{40} N_6 O_6, H_2 Cl_2 + Pt Cl_2. — Das Narcotin ist nach Liebigs älterer Formel = C_{40} H_{40} N_2 O_{12}. Beide stehen sich also sehr nahe. Eine Umwandlung der einen Base in die andere wollte aber nicht gelingen.

Das Jervin war von Ed. Simon selbst bereitet, weiss, krystallinisch, schmelzbar, entzündlich, ohne Rückstand verbrennlich; mit Kali entwickelte es ebenfalls viel Ammoniak. In Wasser löst es sich kaum, aber in Weingeist. Das essigs. Salz ist leichtlöslich, das schwefels., salpeters. und salzs. schwerlöslich. Die essigs. Jervinlösung wird daher durch Mineralsäuren gefällt; eben so durch Ammoniak. Bei 190° zersetzt sich das Jervin noch nicht. Durch Fällen der essigs. Lösung mit saurem Platinchlorid erhält man ein hellgelbes, leicht auswaschbares Doppelsalz. Das lufttrockne Jervin verliert bei 100° 6,88 p. c. = 4 At. Wasser. Das bei 100° getrocknete besteht aus:

C	75,96	75,60	60 =	4586,10	76,41
H	9,57	9,74	90 =	561,57	9,36
N	5,38	5,38	4 =	354,08	5,89
O	9,09	9,28	5 =	500,00	8,34
	100,00	100,00		6001,75	100,00

Das krystallisirte Jervin enthält noch 4 At. Wasser, sein Aequiv. ist daher 6451,67.

Das bei 100° getrocknete Platinsalz enthält 14,33 — 14,55 p. c. metall. Platin, besteht also aus 25 Platinchlorid und 75 salzs. Jervin oder ist = C_{60} H_{90} N_4 O_5, H_2 Cl_2 + Pt Cl_2. *(Annal. der Pharm. XXXV. S. 113 — 119.)*

Narcitin, von Jourdain.

Die Zwiebel der weissen Narcisse (*Narcissus poeticus L.*) war vor der Entdeckung von Amerika und der Einführung der Ipecacuanha eines der gewöhnlichsten Brechmittel; sie war unter dem Namen *Radix Narcissi* officinell. Später überzeugte man sich, dass auch von andern Species der Gattung Narcissus die Zwiebeln ähnliche Kräfte besitzen, daher denn auch *N. odorus*, *N. Jonquilla*, *N. Tazetta* und *N. Pseudo-Narcissus L.* dafür substituirt wurden. In Frankreich sind vorzugsweise nicht nur die Zwiebeln, sondern auch die Blätter und Blumen der gemeinen Wiesen-Narcisse *(Narcissus Pseudo-Narcissus)* von mehrern Aerzten, vorzüglich von Lejeune

und Loiseleur de Longchamp, Dufrenoy und Laennec versucht und gegen Keichhusten, Asthma, Ruhr, Fieber, Epilepsie u. s. w. empfohlen, auch vom Pariser Codex aufgenommen worden. Man giebt dieses Mittel wie die Ipecacuanha als Pulver zu einigen Gran bis zu einem Scrupel und selbst darüber, oder als wässrigen Aufguss oder als Extract. Es bewirkt leicht Brechen und Umstimmung der Functionen, welche vom Unterleibs-Nervengeflechte ausgehen.

Jourdain hat diese Wiesen-Narcisse chemisch untersucht, um den brechenerregenden Bestandtheil derselben näher kennen zu lernen. Er nennt den brechenerregenden Bestandtheil der Wiesen-Narcisse „Narcitine"; dieser Stoff findet sich in allen Theilen der Pflanze, vorzüglich aber in der Zwiebel; er ist weiss, durchscheinend, von einem schwachen Geruch und Geschmack, an der Luft zerfliesslich, in Wasser, Alkohol und in Säuren, z. B. im Essig, leicht löslich. J. hat übrigens das Narcitin auch in andern Arten von Narcissus, namentlich in *N. Tazetta* und *N. poeticus*, aufgefunden.

In 100 Theilen der getrockneten Zwiebel von *N. Pseudo-Narcissus* fand er folgende Bestandtheile:

Narcitin	37
Gummi	6
Gerbesäure	24
Holzsubstanz	28
Aetherisches Oel, Salze	in nicht bestimmter Menge.

In den Blüthen konnte er nur 25 p. c. Narcitin finden. Uebrigens hat er die Narcissenzwiebel mehr als hundertmal angewendet und sich stets überzeugt, dass dieses Arzneimittel ungemein leicht Brechen macht, aber nicht abführend wirkt. *(B. R. XIX. S.* 338 — 340.)

Kleinere Mittheilungen.

Atomgewicht des Kohlenstoffs. Bekanntlich hat Dumas schon zu beweisen versucht, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75 sein müsse. Er hat jetzt mit Stas vereint durch viele Verbrennungen gewogener Mengen reinen Kohlenstoffs oder kohlenstoffiger, ihrer Zusammensetzung nach bekannter, ganz reiner und trockner Körper in vollkommen trocknem Sauerstoffgas die in der Kohlensäure enthaltenen relativen Mengen Kohlenstoff und Sauerstoff ermittelt und gefunden auf 200 Sauerstoff: durch Verbrennung von Naphthalin 75,21; 75,01; 75,08; 75,07; durch Verbrennung von Kampher: 75,1; 75,1; 75,0; durch Verbrennung von Benzoësäure: 75,09; 75,03; durch Verbrennung von Graphit von Ceylon: 74,91; 75,04; 74,99; durch Verbrennung künstlichen Graphits: 74,87; 74,90. Diese Resultate bestätigen

die Annahme, dass das Atomgewicht der Kohle = 75 sei, d. h. gerade das Sechsfache vom Atomgewichte des Wasserstoffs, wie schon PROUT vermuthete. Diese Zahl stimmt auch besser mit dem von BIOT, ARAGO und SAUSSURE bestimmten spec. Gewichte des Sauerstoffgases und Kohlensäuregases überein. *(l'Institut No.* 347.)

Fällung metallischen Kupfers durch Zink. Löst man nach LEYKAUF in schönen reinen Krystallen krystallisirten Kupfervitriol in 3 Th. heissem Wasser, bringt die Lösung vorsichtig in eine tubulirte Retorte und erhitzt sie bis zu 90° C., so entbindet sich beim Einbringen von Zinkblechen eine bedeutende Menge Wasserstoffgas. Das aufgefangene Gas zeigt sich beim Verbrennen und durch mehrere Prüfungsmittel als reines Wasserstoffgas. Das bei diesem Process erhaltene Kupfer enthält zugleich Kupferoxyd. Die Reduction des Kupferoxydes könnte daher bei gewöhnlicher Temp. durch das bei seiner Entbindung in W. gelöste Wasserstoffgas geschehen, was bei einer heissen Kupfervitriollösung nicht der Fall sein kann, da dieselbe Wasserstoffgas nicht absorbirt und dabei die Ausdehnung dieses Gases bedingt. *(J. f. pr. Chem. XIX. S.* 124.)

Eisenoxyd, durch kohlensaures Ammoniak gefällt, ist nach WÖHLER im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht mit rothbrauner Farbe löslich. *(Annal. der Pharm. XXXIV. S.* 235.)

Schwefelsaure Indiglösung wird nach WÖHLER durch Erwärmung mit Eisenoxydsalzen ebenso entfärbt, wie durch Salpetersäure. *(Annal. der Pharm. XXXIV. S.* 235.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Im Verlage der Unterzeichneten ist so eben folgende höchst wichtige Schrift erschienen:

Ueber das

Studium der Naturwissenschaften

und über den

Zustand der Chemie in Preussen.

Von

Dr. Justus Liebig,

Professor der Chemie an der Universität zu Giessen, Ritter etc.

gr. 8. fein Velinpap. geh. Preis 8 Ggr.

Braunschweig, 15. August 1840.

Friedrich Vieweg und Sohn.

In der Lehnhold'schen Buchhandlung in Leipzig ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Orfila's
Allgemeine Toxikologie

oder Abhandlung von den Giften des Mineral-, Pflanzen- und Thierreichs in physiologischer, pathologischer und gerichtlich medicinischer Hinsicht. Ein praktisches Handbuch für Aerzte, Apotheker und diejenigen Staatsbeamten, welche gerichtliche Untersuchungen zu leiten haben. Nach der neuesten verbesserten und vermehrten Auflage deutsch herausgegeben von Dr. *Otto Bernh. Kühn*, Prof. der Med. 2 Bände. Wohlfeilere Ausgabe. gr. 8. (80 B.) br. Pr. 4 Thlr.

Praktische Anweisung
die in gerichtlichen Fällen vorkommenden
chemischen Untersuchungen

anzustellen. Herausgegeben von Dr. *Otto Bernh. Kühn*, Prof. der Med. etc. Wohlfeilere Ausgabe. gr. 8. (18½ B.) br. 16 Gr.

Anleitung
zu qualitativen chemischen
Untersuchungen

von Dr. *Otto Bernh. Kühn*, Prof. der Med. in Leipzig. Wohlfeilere Ausgabe. gr. 8. br. 8 Gr.

Bei Ernst Fleischer in Leipzig ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Die Farrnkräuter in colorirten Abbildungen naturgetreu erläutert und beschrieben von D. ***Gust. Kunze,*** Professor der Botanik und Med., Director des botanischen Gartens etc. zu Leipzig. Ir Band, 1ste und 2te Lieferung, oder **Schkuhr's Farrnkräuter Supplement.** 4°. 5 Bogen Text und 20 color. Kupfertafeln, in Umschlag * 5 Thlr.

Supplemente der **Riedgräser** (*Carices*) zu Schkuhr's Monographie in Abbildung und Beschreibung herausgegeben von D. ***Gust. Kunze,*** Prof. d. Bot. u. Med., Director des botan. Gartens zu Leipzig. Ir Band 1ste Lieferung, oder **Schkuhr's Riedgräser neue Folge.** 8. 2¾ Bogen Text und 10 color. Kupfertafeln, in Umschlag * 2 Thlr.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

26. Septbr. 1840. № 39.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Verhalten des metallischen Silbers zu schwefels. Eisenoxyd und Quecksilberchlorid, von Vogel. — Darstellung des Inulins aus *rad. Taraxaci* und Georginen, von Wittstein. — Bromeis über die Einwirkung der Salpetersäure auf Stearinsäure und Oelsäure. — Wassergehalt der krystallisirten Citronensäure, von Wackenroder.

Kl. Mitth. Auflöslichkeit der Citronensäure in Aether. — Zinnsaures Kupferoxydhydrat.

Verhalten des metallischen Silbers zu schwefelsaurem Eisenoxyd und Quecksilberchlorid, von A. Vogel.

Wetzlar hat die Beobachtung gemacht, dass eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur ein wenig Silber auflöst und dass eine um so grössere Menge Silber aufgelöst wird, je mehr freie Schwefelsäure in dem Eisensalze enthalten ist. Auch hat er wahrgenommen, dass Silber aus einer neutralen salpetersauren Auflösung durch Eisenvitriol nicht ganz vollkommen ausgeschieden wird.

In eine verdünnte kochende Auflösung von schwefels. Eisenoxyd brachte der Verf. ein polirtes Stück reinen gewalzten Silbers. Das Metall wurde sogleich angegriffen und bedeckte sich mit einem schwarzgrauen Ueberzuge. So wie die farblose Eisenauflösung mit dem Silber ins Kochen kam, nahm sie eine gelbe Farbe an und wurde durch das Erkalten wieder farblos. Als man indessen eine farblose Auflösung von schwefels. Eisenoxyd ohne Zusatz von Silber bis zum Kochen erwärmte, wurde sie ebenfalls röthlich-gelb und beim Abkühlen wieder farblos.

Nachdem das Kochen etwa eine Viertelstunde fortgesetzt war und das schwarz gewordene Stück Silber keine weitere Veränderung mehr zu erleiden schien, zog man es zurück und brachte es in eine neue kochende Auflösung von schwefels. Eisenoxyd, in welcher es sich bei fortgesetztem Kochen nach einiger Zeit gänzlich auflöste. Aus der Flüssigkeit setzte sich nach einigen Tagen ein weiss-gelbliches Pulver ab.

Die von dem Niederschlage abgegossene Flüss. wurde durch Kali, so wie durch Ammoniak braunschwarz niedergeschlagen; Salzsäure bewirkte einen weissen Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Wasser in Salpeters. unauflöslich, in Ammoniak aber ganz auflöslich war und sich wie Chlorsilber verhielt. Kaliumeisencyanid, welches die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd nicht fällte, brachte nun einen blauen Niederschlag hervor, indem sich etwas Eisenoxydul gebildet hatte.

Die mit einem Ueberschusse von Silber bis zur Trockne abgerauchte Flüssigkeit, der Rückstand in Wasser gekocht und noch kochend filtrirt, setzte nach 24 Stunden weisse Krystalle von schwefelsaurem Silberoxyd und metallisches Silber ab. Die davon abgegossene, beinahe farblose Flüssigkeit wurde vom Kaliumeisencyanid blau, von Schwefelblausäure blutroth und Salzsäure brachte darin einen bedeutenden weissen Niederschlag von Chlorsilber hervor, woraus sich ergiebt, dass schwefelsaures Silber hier mit schwefels. Eisenoxydul und mit schwefels. Eisenoxyd in einer Flüssigkeit zusammen bestehen könne, ohne von ersterem eine Zersetzung zu erleiden.

Keine dieser Erscheinungen wird wahrgenommen, wenn man Silber in eine kochende Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bringt. Das Silber wird nämlich davon nicht angegriffen und die Flüssigkeit verändert ihre Farbe nicht.

Aus der concentrirten Auflösung des Eisens mit Silber setzt sich beim Abkühlen, wie schon angegeben, ein weiss-gelblicher Niederschlag zu Boden, welcher sich aber nicht wie das von Lavini beschriebene Doppelsalz, aus Silberoxyd und Eisenoxyd, mit Schwefelsäure verbunden, sondern nur als ein Gemenge aus schwefelsaurem Silber mit etwas basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd und reducirtem Silber verhielt.

Dass die silberhaltige Eisenauflösung durch Kochsalz weiss gefällt wird, ist natürlich dem Silber zuzuschreiben; aber dieser weisse Niederschlag zeichnet sich dadurch aus, dass, wenn er in der Flüssigkeit schwebend erhalten und mehrere Stunden den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, er seine weisse Farbe nicht merklich verändert. Die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds ist deshalb gewissermassen als ein Schutzmittel gegen das Schwarzwerden des Chlorsilbers zu betrachten.

Eine ähnliche Erscheinung findet nach Gay-Lussac statt, wenn in dem Silbersalze, welches durch Kochsalz gefällt wird, etwas Quecksilber enthalten ist; in diesem Falle wird das Chlorsilber nicht mehr schwarz an der Sonne.

Eben so wie durch schwefelsaures Eisenoxyd wird Blattsilber auch von einer Sublimatauflösung angegriffen; der metallische Glanz des Silbers verschwindet sogleich, wobei sich zuerst ein graues, dann durch Aufkochen der Flüssigkeit ein weisses Pulver bildet, welches an der Sonne nicht schwarz

wird. Dies weisse, in Wasser unauflösliche Pulver nimmt durch Zusatz von Ammoniak eine schwarze Farbe an, und aus der von dem schwarzen Pulver abgegossenen Flüssigkeit schlägt reine Salpetersäure ein weisses, an der Sonne schwarz werdendes Pulver nieder, welches sich wie Chlorsilber verhält. Das im Sublimat durch Silber entstandene weisse Pulver, in einer Glasröhre erwärmt, sublimirt sich zum Theil, und der nicht flüchtige, in Ammoniak auflösliche Rückstand schmilzt bei erhöhter Temperatur zu einer gelblichen durchscheinenden Masse. Demnach besteht obiges Pulver aus Quecksilberchlorür und aus Silberchlorid.

Man kann durch anhaltendes Kochen dahin gelangen, die Sublimatauflösung gänzlich zu zersetzen, wenn man einen Ueberschuss von Blattsilber dazu anwendet, so dass sich nun kein Sublimat mehr in der Auflösung befindet, indem er gänzlich in Chlorsilber und Quecksilberchlorür verwandelt wird. Weiter geht die Zersetzung des Sublimats von Seiten des Blattsilbers indessen nicht; denn wenn man Silberblättchen in kochendes Wasser bringt, in welchem sich Calomel schwebend befindet, so verlieren sie dadurch nicht merklich von ihrem Glanze. *(Journ. für pr. Chem. XX. S.* 362 — 366.)

Darstellung des Inulins aus *rad. Taraxaci* und Georginen, von Wittstein.

11 Pfund (à $18\frac{1}{2}$ Unzen) frische, im October gesammelte Löwenzahnwurzel (*Radix Taraxaci*) wurden mit 16 Pfund Wasser 24 Stunden lang in der Wärme, jedoch unter dem Kochpunkte, digerirt. Der Auszug war schmutzig gelblich, klebrig, dicklich, von angenehm bittersalzigem Geschmack und deutlich saurer Reaction. Nachdem derselbe auf 8 Pfund eingedampft war, stellte man ihn bei Seite. Nach mehreren Tagen hatte sich ein bedeutender weisser Satz ausgeschieden; die überstehende braune Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke verdunstet, war nach 24 Stunden ganz erstarrt. Dies Extract setzte beim Verdünnen mit kaltem Wasser gleichfalls noch einen weissen Niederschlag ab, welcher, einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, vollkommen weiss wurde. Man sammelte ihn nebst dem zuerst erhaltenen auf einem Filter, nahm ihn, nachdem das meiste anhängende Wasser abgetröpfelt war, von dem Papiere, vertheilte ihn auf einen flachen Porcellanteller und liess ihn in ganz gelinder Wärme austrocknen. — Lässt man den N. auf dem Filtrum trocken werden, so hängt sich das Papier so fest an, dass es durch blosses Abreissen nicht entfernt werden kann, sondern man ist dann genöthigt, jedes einzelne Stückchen der trocknen Masse mit Hülfe eines Messers vom Papiere zu befreien. Diese Vorsicht, den zu trocknenden

Niederschlag, wenn er noch feucht ist, vom Papiere zu nehmen, wurde in noch vielen andern Fällen bewährt gefunden.

Das erhaltene Inulin stellte hellgraue Stücke von hornartigem Ansehen dar, die aber zerrieben ein ganz weisses Pulver gaben. Sein Gewicht betrug $8\frac{1}{2}$ Unzen.

Durch Auskochen der rückständigen Wurzeln, Abdampfen des Decocts u. s. w. bekam man noch $1\frac{3}{4}$ Unze, welches aber nicht so vollständig weiss werden wollte, als das erste; die ganze Ausbeute betrug mithin aus 11 Pfd. frischen Löwenzahnwurzeln $10\frac{1}{4}$ Unzen oder $\frac{1}{2}\frac{1}{0}$, und da 10 Pfd. (204 U.) frische Wurzeln 62 Unzen trockne liefern, so berechnet sich die Ausbeute aus trocknen auf $\frac{1}{6}$.

Da der Verf. um dieselbe Zeit Gelegenheit hatte, Wurzeln von Georginen (*Dahlia purpurea*) zu bekommen, so versuchte er, aus diesen nach der Liebig'schen Methode, durch Zerreiben, Ausbreiten auf ein Haarsieb und Auswaschen des Breies durch Aufgiessen von Wasser, das Inulin zu bereiten, erhielt aber auf diese Weise beinahe gar keins. — 40 Unzen frische Wurzeln wurden nun in Scheiben geschnitten, getrocknet (wodurch sie $35\frac{1}{2}$ Unzen am Gewichte verloren), gröblich zerstossen und mit Wasser ausgekocht. Durch Abrauchen des Decocts zur Extractdicke, Verdünnen mit Wasser und Auswaschen wurden 14 Drachmen weisses Inulin gewonnen. Die frischen Wurzeln enthalten demnach etwa $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ und die getrockneten $\frac{2}{5}$ Inulin. *(B. R. XXI. S. 362 — 365.)*

Bromeis über die Einwirkung der Salpetersäure auf Stearinsäure und Oelsäure.

1) Stearinsäure. Behandelt man 1 Theil rohe Stearinsäure aus Ochsentalg mit 2 — 3 Th. Salpetersäure in der Wärme, so erhitzt sich das Gemenge nach $\frac{1}{2}$ Stunde bedeutend unter Entwicklung von Stickoxyd und einem stechend riechenden Gase, die Stearinsäure wird erst zäher, die Masse schäumt stark, wird dann wieder ruhiger, klar, dünnflüssig und die veränderte Stearinsäure erstarrt dann zu einer talgartigen, bei 35 — 45° schmelzenden Substanz. Diese talgartige Substanz besteht nach dem Auskochen mit W. nur aus Margarinsäure, welche von einem öligen, mit Kali eine rothe Seife gebenden Zersetzungsprodukte der Oelsäure durch Auflösen in warmem Alkohol und mehrmaliges Krystallisirenlassen, Auspressen, Verseifen u. s. w. getrennt wird. Sie ist in jeder Beziehung mit den in den kürzlich mitgetheilten Abhandlungen von Redtenbacher und Varrentrapp beschriebenen identisch, und ihre Bildung beruht, wie schon dort erwähnt, auf einer ein-

fachen Oxydation der Stearinsäure. — Reine Stearinsäure giebt bei halbstündigem Kochen mit reiner Salpetersäure nur reine Margarinsäure.

Setzt man die Behandlung der Stearinsäure mit Salpetersäure mehrere Tage lang fort, so verschwindet endlich die Stearinsäure völlig und man erhält eine klare Lösung, welche Korksäure und Bernsteinsäure enthält. Erstere erhält man ganz rein durch Abdampfen der Flüss. zur Hälfte, Erkaltenlassen, Abspülen der Krystalle mit kaltem Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser. Sie schmilzt, bei 100° getrocknet, erst bei 120°; die krystallisirte Säure enthält 54,98 C, 8,00 H, 37,02 O, das Silbersalz 26,05 C, 3,36 H, 13,39 O, 57,20 Ag O. Dies entspricht der Formel $C_8 H_{12} O_3$ + aq. Aus den Waschwässern der Korksäure erhält man nun eine leichtlösliche, daher durch Umkrystalliren leicht von Korksäure zu trennende, übrigens auch noch durch Behandlung mit 4 Th. kochendem Aether oder 3 Th. kaltem Alkohol, worin sie fast unlöslich ist, zu reinigende Säure. Dieselbe krystallisirt in weissen Körnern und Tafeln, schmilzt, bei 100° getrocknet, bei 170—175°, erstarrt strahlig-krystallinisch, ist zu weissen, seidenglänzenden Nadeln sublimirbar; ihr Ammoniaksalz fällt Baryt-, Kalk- und Kupfersalze nicht, aber neutrale Blei-, Zink- und Silbersalze weiss. Die krystall. Säure besteht aus:

C	41,01	42,40	42,58	42,86	4 =	305,74	41,10
H	5,26	5,54	5,37	5,51	6 =	37,44	4,98
O	53,73	52,06	52,05	51,63	4 =	400,00	53,95
	100,00	100,00	100,00	100,00		743,18	100,00

Das Silbersalz aber aus:

C	15,73	4 =	305,74	14,66
H	1,61	4 =	24,96	1,20
O	13,39	3 =	300,00	14,42
Ag O	69,27	1 =	1541,61	69 72
	100,00		2082,31	100,00

Hiernach glaubt der Verf. nicht an der Identität dieser Säure mit der Bernsteinsäure zweifeln zu dürfen.

2) Oelsäure. Laurent hat bekanntlich schon die Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure untersucht und unter der Produkten namentlich Oenanthsäure und Korksäure bemerkt (Centralbl. 1838. S. 280). Der Verf. fand folgendes:

Die Zersetzung der Oelsäure durch Salpeters. ist noch weit stürmischer, als die der Stearinsäure, doch hat die Concentration der Salpetersäure nur hierauf, nicht aber auf den Erfolg des Processes Einfluss. Nach der ersten heftigen Einwirkung wird der Gang des Processes ruhig, die Oelsäure wird immer dünnflüssiger und verschwindet endlich ganz; dabei geht mit der Sal-

petersäure eine sehr stechend riechende Substanz über, welche sich durch Sättigung der überdestillirten und dann neutralisirten Säure mit Chlorcalcium oder Kochsalz nicht abscheidet, aber dann durch Destillation als leichtes, wasserhelles Oel gewonnen werden kann.

Wird der Process zu Anfange unterbrochen, so gesteht die Oelsäure allmälig zu einer halbfesten, mit Krystallschuppen durchzogenen Masse, aus welcher sich bei 60° schmelzende Margarinsäure abscheiden lässt. Diese kann jedoch leicht von der der rohen Oelsäure stets beigemengten Stearinsäure herrühren. Ganz reine Oelsäure, eben so behandelt, gab durch Umkrystallisiren aus Alkohol weder Margarinsäure noch Elaidinsäure, sondern eine weisse, feste, bei 80° schmelzende, bei 70° wieder erstarrende, mit Kali sich roth verseifende und beim Zersetzen der Seife mit Säure nur wenig dickes braunes, bei gewöhnlicher Temp. nicht mehr erstarrendes Oel gebende Säure. — Es muss hier bemerkt werden, dass LAURENT die Elaidinsäure, welche er auf diese Art erhalten haben will, weder analysirt, noch hinsichtlich des Schmelzpunktes geprüft hat. Die Formel der Margarinsäure nach VARRENTRAPP weicht aber von der der Elaidinsäure nach LAURENT nur um 1 Atom C (0,5 p. c.) ab.

Die salpetersaure Lösung der Oelsäure erstarrt nach 12 Stunden bei einigen Graden unter 0 zu einer krystallinischen Masse, die fast ganz aus Korksäure mit Spuren eines in Salpetersäure löslichen Oeles und der folgenden Säure besteht. Man behandelt diese unreine Korksäure wie oben. Beim Umkrystallisiren scheiden sich noch kleine Mengen eines gelblichen, bei etwa 30° erstarrenden, talgartigen, mit blutrother Farbe verseifbaren Fettes aus. — Die so erhaltene Korksäure schmilzt bei 120° und erstarrt zu feinen, verworrenen Nadeln, ist mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes destillirbar. Sie giebt mit neutralem essigs. Blei einen in Wasser und Alkohol unlöslichen Niederschlag. Ihr Ammoniaksalz fällt Baryt-, Kalk- und Strontiansalze erst nach Alkoholzusatz, Silbersalze, Quecksilber-, Zinn- und Zinksalze aber sogleich weiss, Kupferoxydsalze blaugrün, Eisenoxydsalze braunroth. — Die krystallisirte Säure enthielt im Mittel 56,72 C, 8,44 H u. 34,84 O; sie entwickelte beim Zusammenschmelzen mit Bleioxyd 10,73 p. c. Wasser; ihr Silbersalz enthielt 57,06—58,49 Ag O, 26,20—26,07 C, 3,39—3,67 H, 11,08—12,94 O; ihr bei 100° getrocknetes neutrales Bleisalz 57,63 Pb O, 25,63 C, 3,28 H, 13,46 O; ihr bei 100° getrocknetes zweifach basisches Bleisalz 80,41 Pb O, 11,90 C, 1,48 H, 6,21 O; ihr unkrystallisirbares Natronsalz 29,0 Natron; ihre Aethyloxydverbindung 62,6 C, 9,8 H, 27,6 O. — Alle diese Data stimmen vollkommen mit den frühern Angaben BOUSSINGAULTS und LAURENTS überein, nach denen die Korksäure $= C_8 H_{12} O_3 + aq$ ist.

Aether zog aus dieser Säure einen Theil aus, welcher der ungelöst gebliebenen Korksäure ganz ähnlich war, auch ein Silbersalz mit 56,42 — 57,10 p. c. Silberoxyd lieferte. Laurents Azelainsäure scheint daher nicht zu existiren. Ihre procentische Zusammensetzung kommt auch nach Laurent selbst ganz mit der der Korksäure überein.

Pimelinsäure erhielt der Verf. wie Laurent aus dem Waschwasser der Korksäure und den salpetersauren Mutterlaugen in weissen, bei 134° schmelzenden Körnern, welche ein federförmiges Sublimat gaben und sich in Wasser leichter lösten, als Korksäure. Das Ammoniaksalz fällte Kalk-, Baryt-, Strontian- und Kupferoxydsalze nicht. Die bei 100° getrocknete S. bestand aus:

C	51,75	7 =	535,04	52,96
H	7,55	12 =	74,87	7,42
O	40,70	4 =	400,00	39,62
	100,00		1009,91	100,00

Ihr Silbersalz enthielt:

C	22,19	7 =	535,04	22,78
H	2,54	10 =	62,39	2,64
O	12,92	3 =	300,00	12,78
Ag O	62,25	1 =	1451,61	61,08
	100,00		2349,04	100,00

Diese Resultate stimmen mit Laurents Resultaten, dessen Säure aber schon bei 114° schmolz und Kupferoxydsalze fällte.

Adipinsäure wurde ganz nach Laurents Vorschrift dargestellt. Sie bildet grössere, weniger harte Körner, als die vorige, schmilzt bei 145°, sublimirt leicht, ist leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Salpetersäure löslich. Ihr Ammoniaksalz fällt Silbersalze weiss, aber Baryt-, Strontian-, Kalk-, Kupferoxyd- und neutrale Bleisalze nicht. Die bei 100° getrocknete Säure besteht aus:

C	50,25	14 =	1070,09	50,79
H	7,06	22 =	137,27	6,50
O	42,69	9 =	900,00	42,71
	100,00		2107,36	100,00

Ihr Silbersalz aber aus:

C	22,44	22,56	14 =	1070,09	22,38
H	2,63	2,65	18 =	112,31	2,34
O	14,33	14,19	7 =	700,00	14,62
Ag O	60,10	60,60	2 =	2803,22	60,66
	100,00	100,00		4785,62	100,00

Das Barytsalz enthält 50,42 p. c. Baryt. — Diese Resultate weichen

von Laurent ab, welcher jedoch für die freie Säure eine ganz ähnliche procentische Zusammensetzung fand, das Barytsalz aber nicht analysirte und das Silbersalz nicht einmal darstellte. L's Säure schmolz schon bei 130°.

Die Lipinsäure wurde auch vom Verf. in grossen, der Oxalsäure ähnlichen Blättern aus der dicken braunen Mutterlauge der Pimelinsäure erhalten; sie zersetzte sich beim weitern Abdampfen ihrer salpetrigen Lösung und man erhielt dann nur einen unkrystallisirbaren Syrup.

Laurent hat auch die Bildung von Oenanthsäure bei Behandlung der Oelsäure mit Salpetersäure angenommen. Der Verf. hat über diesen Gegenstand folgende interessante Versuche gemacht:

Behandelt man Stearinsäure, Margarinsäure, Oelsäure oder Leinöl mit Salpetersäure, gleichgültig ob 2 bis 3 Stunden, oder 2 bis 3 Wochen, so zeigt die rückständige fette Säure nach dem Auskochen mit Wasser einen höchst intensiv bittern Geschmack, und in wenig Alkohol gelöst nach längerem Stehen einen sehr angenehmen, aromatischen, dem buttersauren Aethyloxyd entschieden ähnlichen Geruch, welcher von einem eigenthümlichen, in der alkoholischen Auflösung gebildeten und aufgelösten Fettäther herrührt. Durch Destillation der alkoholischen Flüssigkeit und Versetzen des Destillats mit Wasser, erhält man eine sehr geringe Menge dieses sich ausscheidenden Aethers. Seine Bildung wird sehr beschleunigt, wenn man dem Gemisch in der Retorte einige Tropfen einer unorganischen Säure, am besten Schwefelsäure, zusetzt, wobei sich doch der Rückstand, nach mehrmaligem Abdestilliren mit Alkohol, stets bräunt und zuletzt sogar sich schweflige Säure, Kohlenwasserstoff, Aetherin und gewöhnlicher Aether bildet. Hat man, wie Laurent, mehr Schwefelsäure bei der Destillation angewendet, so erhält man gleich von Anfang an eine Auflösung dieses Aethers in Schwefeläther, welche allerdings einen dem Oenanthäther nicht ganz unähnlichen Geruch besitzt. Der auf diesen Wegen erhaltene Aether ist nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser, worin er nicht ganz unlöslich ist, und längerem Stehen über geschmolzenem Chlorcalcium vollkommen farblos, äusserst dünnflüssig und ziemlich flüchtig. Mit Kupferoxyd verbrannt zeigte der auf verschiedene Weise und aus verschiedenen Fetten erhaltene Aether, nur getrocknet wie destillirt, eine durchaus constante Zusammensetzung, welche jedoch mit der in der Oenanthsäure, wie mit der von Laurent in der Azoleinsäure angegebenen, sich bis jetzt durchaus nicht vereinigen lässt.

Um zu erfahren, ob sich die austrocknende Oelsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure vielleicht anders als die nicht austrocknende verhielt, behandelte man etwa 30 Grm. einer ganz reinen, aus Leinöl von Redtenbacher dargestellten Oelsäure in der Wärme mit 2 Th. gewöhnlicher Salpetersäure. Die Einwirkung, welche schon nach 10 Minuten eintrat, war wo möglich

noch viel heftiger als bei der vorigen; die ganze Masse wurde tief roth, dick und zähe wie alter Leinölfirniss, welches doch bei der weitern Einwirkung wieder verschwand; die Oelsäure wurde dünnflüssiger, hatte nach 5 Stunden schon sehr an Volum abgenommen und erstarrte nach 24 Stunden zu einer halbfesten Masse. Durch Auskochen dieser mit Wasser und zweimaliges Auflösen in warmem Alkohol erhielt man eine geringe Menge einer weissen, in ihren äussern Eigenschaften der Margarinsäure ähnlichen Säure, welche verseift und wieder ausgeschieden bei 56° schmolz.

Die salpetersaure Lösung enthielt im Verhältniss ziemlich viel Korksäure, welche, zweimal im Wasser umkrystallisirt, alle Eigenschaften der Korksäure zeigte und bei 100° getrocknet genau bei 119° schmolz. Aus der Mutterlauge erhielt man aber nicht, wie bei den übrigen fetten Säuren, Pimelinsäure, Adipinsäure u. s. w., sondern eine grosse Menge fast ganz reiner Oxalsäure, wodurch sich also die austrocknende Oelsäure wesentlich von den andern fetten Säuren unterscheidet. *(Annal. der Pharm. XXXV. S. 86 — 111.)*

Ueber den Wassergehalt der krystallisirten Citronensäure, von Wackenroder.

Es ist bekannt, dass Berzelius, nachdem derselbe das Verwittern der krystallisirten Citronensäure in der Wärme als eine Eigenschaft dieser Säure angegeben hatte, auf eine entgegenstehende Erfahrung L. Gmelin's durch Versuche darthat, dass die Citronensäure mit zwei verschiedenen Mengen von Wasser krystallisiren könne, und zwar in der Art, dass nur die wasserreichere krystallisirte Säure an warmer und trockner Luft verwittere, und dann weniger Wasser enthalte, als diejenige, welche mit einer geringeren Menge von Wasser krystallisire. Dieses Verhältniss lässt sich, wenn man die absolute Citronensäure $= C_{12} H_{10} O_{11}$ setzt, leicht also ausdrücken: die verwitternde krystallisirte Säure ist $= \overline{C} + 5$ aq.; nach dem Verwittern $= \overline{C} +$ aq.; die nicht verwitternde, unveränderliche, krystallisirte Citronensäure ist $= \overline{C} + 4$ aq. Berzelius führt ausdrücklich an, dass die von ihm untersuchte Säure schon bei 50° verwittert sei. Als aber die verwitternde Säure in Wasser von 100° bis zur völligen Sättigung desselben aufgelöst worden, so sei bei langsamem Erkalten der Lösung eine Citronensäure herauskrystallisirt, welche bei 100° kein Wasser verloren habe und bei einer etwas darüber erhöhten Temperatur zu einem farblosen, klaren Liquidum geschmolzen sei, ohne dabei wesentlich von ihrem Wasser zu verlieren. Beim Erkalten sei die geschmolzene Säure zu einem glasartigen Körper erstarrt, und nach ihrer Auflösung in Wasser als unveränderte Citro-

nensäure wieder erschienen. Als aber jene Lösung, aus welcher bei langsamem Erkalten diese unveränderliche Säure (also $\overline{C} + 4$ aq.) angeschossen, der freiwilligen Verdunstung überlassen worden, so seien wieder Krystalle von der verwitternden Art der Citronensäure (also $\overline{C} + 5$ aq.) erhalten worden.

Wenn also hiernach der Unterschied zwischen beiden Arten der krystallisirten Citronensäure blos von der schnellern und langsamern Krystallisation derselben abhängig gedacht werden muss, so ist zu vermuthen, dass die wohlbekannte, wahrscheinlich aus englischen Fabriken herrührende Citronensäure des Handels die letztere, verwitternde Art ist, da man doch höchst wahrscheinlich grössere Mengen von ungelöster Citronensäure nur durch langsames Verdampfen zur Krystallisation bringen konnte.

Dem Verf. ist seit Jahren, namentlich auch bei Apothekenrevisionen, niemals eine äussere Verschiedenheit an der käuflichen Citronensäure aufgefallen.

Um nun zu sehen, ob diese käufliche Citronensäure die verwitternde Art sei, oder die beständige, wurden 0,625 Grm. der blättrigen Stücke, nachdem sie zuvor zerbröckelt und theils über Schwefelsäure, theils an der atmosphärischen Luft bei einer Temperatur von 30° nur eine Stunde lang, ohne eine sichtbare Veränderung zu erleiden, getrocknet worden, in eine unten verschlossene Glasröhre gebracht. An die Röhre wurde dann mittels eines Korks eine enge Glasröhre angefügt, so dass bei Erwärmung der Säure entwickeltes Wasser von Zeit zu Zeit mit Fliesspapier leicht aus der Röhre weggenommen werden konnte. Der kleine Apparat wurde nun 4 Stunden lang im Wasserbade einer Wärme von 60 bis 70° ausgesetzt. Die Säure hatte dann aber nur 3,8 p. c. am Gewicht verloren. Sie erschien etwas zusammengesintert, aber noch von völlig weisser Farbe. Eine erneuerte, 5 Stunden hindurch fortgesetzte Erhitzung, wobei die Temperatur zuletzt bis zu 95° gesteigert wurde, trieb den Gewichtsverlust der Säure bis zu 6,2 p. c. Dieser hätte aber, wenn er 2 At. Aq. gleich kommen sollte, 9,4 p. c. betragen müssen. Daher wurde die Säure aufs Neue in einem Kochsalzbade noch 11 Stunden lang einer Wärme von 102 bis 108° ausgesetzt. Gleichwohl hatte sie nach diesem 20stündigen Erhitzen nur 7,2 p. c. an ihrem ursprünglichen Gewichte verloren. Zwar erschien sie zusammengebacken, aber weder geschmolzen, noch pulvrig, wie eine verwitterte Substanz. Ihre angenommene gelbliche Farbe zeigte jedoch den Anfang der Zersetzung an. Obgleich zu vermuthen war, dass die Säure noch weiter bis zum Schmelzpunkt erhitzt, auch zersetzt werden würde, so wurde sie dennoch in einem Chlorzinkbade einer allmälig steigenden Temperatur ausgesetzt. Ehe sie bis zum vollständigen Schmelzen gelangte, entwickelte sich eine ziemliche Menge

von Gas, welches die zähe Masse in grossen Blasen auftrieb. Erst als das Chlorzink eine Temperatur von 155° angenommen hatte, war die Säure vollständig geschmolzen, aber es entwickelten sich gleichzeitig Luftblasen aus derselben. Deshalb erschien auch die Säure, obgleich sie keinen Moment länger, als zum völligen Schmelzen derselben erforderlich war, erhitzt worden, nach dem Erkalten nicht allein als eine ganz harte, nicht krystallinische, bernsteingelbe und durchsichtige, sondern auch als eine sehr blasige Masse, welche in der verschlossenen Röhre unverändert blieb. Eine Ablagerung von Wasser in der Glasröhre wurde bei der Steigerung der Hitze nicht wahrgenommen, aber wohl eine Spur flüchtiger Säure. Ihr Gewichtsverlust war jetzt noch um 2,4 p. c. vermehrt worden, aber dieser gehörte offenbar nur Zersetzungsprodukten an.

Wollte man nun den unter 100° Erwärmung statt gehabten Gewichtsverlust von 7,2 p. c. entwickeltem Krystallwasser der Säure zuschreiben, so würde derselbe nur $1\frac{1}{2}$ At. Aq. entsprechen. Man ersieht schon hieraus, dass das ausgetriebene Wasser nur zufällig anhängendes, hygroskopisches Wasser sein konnte. Diese Ansicht bestätigte sich auch dadurch, dass die zuvor bei niedriger Temperatur sorgfältig ausgetrocknete, gepulverte Säure erst dann eine Spur Feuchtigkeit ausgab, als sie bis zum Schmelzen erhitzt wurde. Wie begierig aber die Citronensäure Wasser aus der Luft anzieht, namentlich auch aus warmer feuchter Luft, ersieht man leicht beim Aussetzen des Pulvers auf einer Glastafel an die Nachtluft nach einem trocknen Sommertage, beim Anhauchen desselben u. s. w. Gerade dieser Umstand ist es, und nicht etwa ein Verwittern, weshalb die käufliche Citronensäure gewöhnlich matt und opak ist, oder es wird beim Aufbewahren in leicht verschlossenen Gefässen. Die Säure mit anhängendem Wasser schmilzt aber viel leichter und entlässt alsdann das Wasser nur äusserst langsam wieder, selbst bei einer Temperatur, die den Siedpunkt der vorher völlig getrockneten Säure weit übersteigt.

Setzt man daher die käufliche Citronensäure, ohne sie vorher noch besonders getrocknet zu haben, in einer Glasröhre der Hitze des kochenden Wassers aus, so schmilzt sie wohl zuweilen schon bei dieser Temperatur, ohne mehr als eine Spur Wasser auszugeben. Gewöhnlich aber erfordert sie doch eine etwas höhere Temperatur zum Schmelzen. Sie bildet dann eine wasserklare, farblose Flüssigkeit und bleibt nach dem Erkalten vollkommen durchsichtig, aber weich. Erst nach mehrern Stunden fängt sie bei einer Temperatur von 16° an zu krystallisiren, und bildet dann eine theils blättrig-krystallinische, glasglänzende, theils fasrige und concentrisch-strahlige, seidenglänzende, krystallinische Masse. Kann sie Feuchtigkeit anziehen, so erscheint auf ihrer Oberfläche auch wohl eine dünne Schicht Flüssigkeit, offenbar nur

Mutterlauge, aus welcher kleine 6seitige Tafeln entstehen. Eine solche an der Luft gelegene Citronensäure kann man nicht allein bis zu 150° erhitzen, wo sie zu kochen beginnt, oder bis zu 160°, wo sie in volles Kochen kommt, sondern man kann sie auch bei 170° eine Weile in lebhaftem Kochen erhalten, ohne dass sie sich im mindesten zersetzt und färbt. Nach dem Erkalten ist sie durchsichtig und klar, und stets weich und zähe. Erst bei fortgesetztem Kochen verliert sie allmälig das hartnäckig anhängende W. gänzlich, wird alsdann citronengelb und entwickelt nun erst, namentlich bei 180 bis 190°, mit Heftigkeit Kohlenoxydgas mit Kohlensäure. Zugleich wird ein saures Destillat erzeugt, worin sich Brenzaconitsäure befindet, so wie auch bisweilen ein nadelförmiges Sublimat (Citraconsäure?) in geringer Menge. Hat man die Citronensäure so lange bei einer Temperatur von 170 bis 190° kochen lassen, bis sie pomeranzengelb bis braungelb geworden ist, so bleibt sie beim Erkalten völlig klar, durchsichtig und zähe. Lässt man aber die Röhre, worin sie sich befindet, geöffnet einige Tage an der Luft liegen, so zieht sie Wasser an, und auf ihrer Oberfläche entstehen nadelförmige Krystalle, die Aconitsäure sein dürften.

Da also eine geringe Menge hygroskopischen Wassers schon einen merklichen Unterschied in der Schmelzbarkeit der Citronensäure hervorzubringen vermag, so wäre auch möglich, dass der geschmolzene harte Rückstand der vorher völlig getrockneten Säure und der weiche der bis zum Gelbwerden erhitzten luftfeuchten Citronensäure bei der weiter fortgesetzten zerstörenden Destillation etwas abweichende Produkte lieferten. Ein merklicher Unterschied findet übrigens auch statt bei der Erhitzung der luftfeuchten und völlig trocknen Säure im Platinlöffel. Die erstere schmilzt sehr leicht zu einer farblosen Flüssigkeit und lässt sich eine Weile kochen, ohne sich zu färben. Nach dem Erkalten ist sie klar, durchsichtig, zähe und weich. Die trockne Säure aber schmilzt nicht so leicht und färbt sich dann zugleich schwach gelblich. Nach dem Erkalten ist sie ziemlich hart und spröde, und etwas blasig von der Entwicklung von Kohlenoxydgas während des Schmelzens. Bei rascher Erhitzung kocht die luftfeuchte Säure mit stärkerem Umherspritzen, als die ganz trockne, und die stechend sauren, weissen Dämpfe der ersteren verbrennen nach der Anzündung auch nicht so rasch, als die der letzteren.

Nun war zunächst zu untersuchen, ob nicht aus dieser Citronensäure die verwitternde Art herzustellen sei, gleich wie Berzelius aus der von ihm untersuchten verwitterten Citronensäure die beständige Säure hervorbringen konnte. Es war aber vorauszusehen, dass diese Citronensäure eine in der Wärme gesättigte wässrige Lösung geben würde, aus welcher sich beim Erkalten nur schwierig Krystalle absetzen würden. Wirklich entstand auch,

als in kochendes Wasser mehr als das Doppelte an Säure eingetragen und die Flüssigkeit beständig im Kochen gehalten wurde, nur eine farblose syrupsdicke Flüssigkeit, in welcher sich auch bei langem Stehen in verschlossenem Gefässe keine Krystalle bildeten. Weil aber bei diesem Verfahren der Siedpunkt der Lösung weit über 100° steigen musste, von Berzelius aber besonders dieser Wärmegrad genannt wird, so wurde die Sättigung des W. mit Citronensäure nur mit Hülfe der Wärme des Wasserbades vorgenommen. Als von der successive eingetragenen zerbröckelten Säure nichts mehr aufgelöst wurde, erschien die Flüssigkeit ebenfalls dickflüssig, aber es schieden sich aus ihr ebensowenig Krystalle beim Erkalten und längerem Stehen ab. Beide Lösungen lieferten indessen grosse, wasserklare, glänzende Krystalle, wenn sie in einem offenen Cylinderglase mehrere Tage hindurch bei einer Temperatur von 16 bis 30° an die Luft oder über Chlorcalcium unter den Recipienten der Luftpumpe hingestellt wurden. Als aber in der abgegossenen Mutterlauge ein Theil der auskrystallisirten Säure bei 100° wieder aufgelöst und die Lösung in einem verschlossenen Glase hingestellt wurde, entstanden jedoch auch nunmehr Krystalle, welche aber mit den langsam und bei Verdunstung erzeugten, sowohl in der Krystallform, als auch in ihrem Verhalten in der Wärme vollkommen übereinstimmten.

Die bei langsamer Verdunstung entstehenden, sehr regelmässig ausgebildeten Krystalle der Citronensäure zeigten sich von ganz ähnlicher Gestalt, als welche Brooke von der Citronensäure angegeben hat. Ein gerades rhombisches Prisma ist die Grundform derselben. Die Krystalle sind theils die Grundgestalt mit Abstumpfung der spitzen Ecken bis zur Zuschärfung des Prisma, theils und gewöhnlich aber wegen hinzugetretener Abstumpfung der beiden stumpfen Ecken, mit einer mehr und weniger vollständigen vierflächigen Zuspitzung, mit welcher letzteren eine Abstumpfung der Seitenkanten verbunden ist, woraus irreguläre achtseitige Prismen entstehen. Bei gestörter Krystallisation, namentlich wenn die Krystalle mit wenig Wasser geschmolzen worden, oder wenn ihre wässrige Lösung auf einer Fläche eintrocknet, bildet die Säure eine krystallinisch-blättrige oder auch strahlige Masse. Die Krystalle selbst sind meistens wasserklar, glasglänzend und von stark lichtbrechender Kraft. An der Luft werden sie abwechselnd feucht und trocken, wodurch sie, gleich der im Handel vorkommenden Säure, allmälig ihren Glanz verlieren und matt werden. Legt man die Krystalle zur Entfernung der Mutterlauge auf Fliesspapier und dann über Chlorcalcium unter den Recipienten der Luftpumpe, so bleiben sie, selbst wenn die Temp. bis auf 30 und 40° erhöht wird, stets unverändert klar und durchsichtig. Sie sind nach dem völligen Austrocknen sehr hart und spröde, und geben beim Zerreiben ein schneeweisses Pulver. Dieses aber zieht aus der Luft

begierig Wasser an und kann in dünnen Lagen sehr bald völlig zerfliessen.

Die Evidenz dieser Versuche ist zu schlagend, um nicht anzuerkennen, dass die käufliche Citronensäure nur ein und dieselbe Menge von Wasser beibehalte, auch wenn sie aus ihrer wässrigen Auflösung erst im Laufe mehrerer Tage in Folge verdunsteten Wassers krystallisirt. Nun kam es aber darauf an, zu untersuchen, ob sie wirklich die Citronensäure mit 4 At. Aq. sei, da sie die mit 5 At. Aq. nicht sein konnte. Obwohl die herrschende Ansicht in dieser Hinsicht keinen Zweifel zulässt, so erschien doch eine neue Analyse der krystallisirten Citronensäure nunmehr nothwendig.

Es wurden dazu die Krystalle angewendet, welche sich aus der conc. wässrigen Lösung der käuflichen Citronensäure an warmer Luft im Verlauf mehrerer Tage abgesetzt oder zum Theil schwebend darin erzeugt hatten. Nachdem sie über Chlorcalcium getrocknet, dann zerrieben und das Pulver abermals über Chlorcalcium bei höchstens 16° getrocknet worden, wurde dasselbe mit Kupferoxyd gemengt. Dabei war jedoch, weil schon eine andauernde geringe Wärme eine partielle Zersetzung der Citronensäure bewirken kann, die Anwendung der Wärme gänzlich zu vermeiden. Daher wurde das frisch geglühte Kupferoxyd noch sehr heiss in ein verschliessbares Glas geschüttet und der völligen Erkaltung überlassen. Dann wurde es portionenweise in die Verbrennungsröhre eingefüllt, das trockne Krystallpulver aufgeschüttet und die innige Mengung mit einem gewundenen Kupferdrahte sehr leicht und vollständig bewirkt. Dass dabei alle Feuchtigkeit vollkommen abgehalten worden, ergab sich aus der gänzlichen Abwesenheit eines Thaues in der Chlorcalciumröhre und in dem vordern Theile der Verbrennungsröhre bei der beginnenden Erhitzung der letzteren. Die Verbrennung geschah übrigens nach der von Liebig befolgten Methode so langsam, dass anderthalb Stunden Zeit dazu gebraucht wurden.

C	37,965	12 =	91,7220	37,948
H	4,213	16 =	9,9836	4,130
O	57,822	14 =	140,0000	57,922
	100,000		241,7056	100.000

Die überraschend genaue Uebereinstimmung zwischen dem gefundenen und berechneten Resultate, die kaum zufällig sein möchte, beweist unumstösslich, dass die analysirte Citronensäure das Hydrat mit 3 At. Aq. ist, welches durch die Formel $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 H_2 O$ repräsentirt wird.

Gleichwie also die beiden bisher angenommenen Arten der Citronensäure mit 4 und 5 At. Aq. entweder gar nicht existiren, oder doch mindestens aus der gewöhnlichen Säure unter bekannten Bedingungen niemals entstehen, eben so wenig kann die krystallisirte Citronensäure bestehen mit

weniger als 3 At. Aq. Denn nicht allein bei der Temp. von 150°, bei welcher sie anfängt zu schmelzen, sondern auch bei lange dauernder Einwirkung einer geringern Wärme beginnt ihre Zersetzung in Aconitsäure, Aceton, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Ab diese Zersetzung nur bedingt werde durch Abscheidung des Hydratwassers, oder ob die Bestandtheile des Wassers dabei thätig sind, scheint, ungeachtet der grössern Wahrscheinlichkeit des erstern Falles, einer nähern Prüfung nicht unwerth. Jedenfalls geht die Umwandlung der Citronensäure in Aconitsäure stufenweise vor sich, bei Abwesenheit jeder kleinen Menge von hygroskopischem Wasser schon bei 150°, bei Anwesenheit desselben erst in höherer Temp. Dieses beweist auch die Untersuchung von Crasso, nach dessen gewiss richtiger Meinung die Zersetzung der Citronensäure mit der Entwicklung von Aceton und Kohlenoxyd beginnt. Diese aber nimmt, wie man jetzt sieht, schon mit dem Schmelzen der krystallisirten Säure ihren Anfang. Die wässrige Flüss., welche Crasso zu Anfang der trocknen Destillation erhielt und für Krystallwasser ansah, kann man jetzt nur noch für hygroskopisches Wasser halten. Ebenso ist die Citronensäure, welche Crasso aus der bis zum Abnehmen der weissen Nebel erhitzten rückständigen Säure durch Auflösen und Krystallisiren erhielt und mittels einer Analyse als 3 Aq + $\overline{C}$ erkannte, nun nicht mehr als die bei 100° getrocknete Säure anzusehen, sondern überhaupt als die unverändert gebliebene gewöhnliche krystallisirte Citronensäure. *(Arch. der Pharm. XXIII. S.* 266 — 279.)

Kleinere Mittheilungen.

Auflöslichkeit der Citronensäure in Aether. Wackenroder fand, den Angaben von Roriquet und Crasso entgegen, dass rectificirter Aether sowohl luftfeuchte, als ganz trockne, als geschmolzene Citronensäure reichlich und leicht auflöste, dass sich die Lösungen auch in verschlossenen Gefässen nicht trübten und beim Abdampfen einen Syrup gaben, der trocknes Lackmuspapier nur schwach röthete, beim Stehen an der Luft aber allmälig in den krystallisirten Zustand überging. *(Arch. d. Pharm. XXIII. S.* 272.)

Zinnsaures Kupferoxydhydrat. Wenn man nach Leykauf Zinnsalz in ätzendem Kali löst, so erhält man bei Zusatz von neutralem salpetersauren Kupfer bis zur vollkommenen Fällung einen grüngelben Niederschlag, welcher unter Abhaltung der Luft ganz gelb und endlich roth wird. An der Luft jedoch zersetzt sich dieses gebildete zinnsaure Kupferoxydul und liefert Kupferoxydhydrat und Zinnoxydhydrat. Glüht man den Niederschlag unter Abhaltung der Luft, so erhält man Kupferoxydul und sogar metallisches Kupfer, wenn Zinnoxydul im Ueberschuss vorhanden war. Eine Mischung von Zinnsalz, Kupfervitriol und wasserfreier Soda in dem Verhältniss von 2 : 1 : 3 giebt sogar metallisches Kupfer. *(Journ. für prakt. Chem. XIX. S.* 125.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Preis-Herabsetzung.

Um den vielen, mit dem vierten Bande der **„Notizen aus dem Gebiete der praktischen Pharmacie,** von **Dr. A. R. L. Voget“** eingetretenen Abonnenten eine Erleichterung zur Complettirung des Werkes, resp. zur Anschaffung der drei ersteren Bände zu geben, habe ich mich entschlossen, letztere, welche im Ladenpreise 4 Thlr. kosten, von heute an, auf unbestimmte Zeit zu 2 Thlr. zu erlassen, und ist jede Buchhandlung im Stande, geneigte Bestellungen zu obigem Preise anzunehmen.

Crefeld, den 15. September 1840.

C. M. Schüller.

Preisherabsetzung.

Von *J. M. Gebhardt* in *Grimma* ist durch alle Buchhandlungen vom 1sten Januar 1841 bis zum 1sten Juli 1841 zu beziehen:

Hagen, Lehrbuch der Apothekerkunst.

2 Thle. gr. 8°. 8te Aufl.

statt zu 3 Thlr. 12 Gr. . . . 2 Thlr. = 3 Fl. C. M.

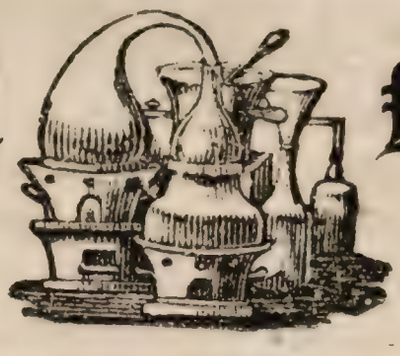
Für Pharmaceuten.

Wenn das pharmaceutische Institut zu Berlin in wissenschaftlicher Beziehung noch immer allen billigen Anforderungen entsprach — die Zahl der Mitglieder betrug im vergangenen Jahre neun und zwanzig — so blieb doch in anderer Hinsicht noch Manches zu vervollkommnen. Nachdem ich mein Augenmerk auch hierauf gerichtet, es namentlich dahin gebracht habe, dass von jetzt an Jeder ein Zimmer allein bewohnt, wird es in Zukunft auch Jedem anheim gestellt sein, ob er für seine Beköstigung selbst sorgen, oder, wie es bisher ausschliesslich der Fall gewesen, mir diese mit überlassen will. Indem ich mir schmeichle, dass die Anstalt durch diese Einrichtungen sich noch mehr empfehlen werde, mache ich Pharmaceuten, die sich ihrer Studien und event. Prüfungen wegen nach Berlin begeben wollen, von Neuem auf das pharmaceutische Institut mit dem Bemerken aufmerksam, dass ich gern bereit bin, die nach den erwähnten Verhältnissen modificirten, überaus billigen Bedingungen auf portofreie Briefe mitzutheilen.

Professor Dr. Lindes.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



3. October 1840. № 40.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Ueber das Gelbwerden der Jodkaliumsalbe, von Saemann. — Thomson über Droguenverfälschungen in London. — Berechnung des Grades, in dem man eine zu conc. Flüssigkeit verdünnen muss, um ihr ein bestimmtes spec. Gewicht zu ertheilen, nach Krug. — Dumas Abhandlung über die Typen. Kl. Mitth. Asparagin unter hohem Drucke. — Darstellung der Jodstärke.

Ueber das Gelbwerden der Jodkaliumsalbe, von Saemann.

Zwei Versuche mit älterem und mit ganz frisch bereitetem *Ungt. rosat.* zeigten, dass beide gleich gelb wurden. Um zu finden, welches der die Färbung vermittelnde Bestandtheil sei, wurden zwei Versuche mit ganz frischem und mit sehr altem Fett gemacht, beide blieben weiss. Eine Probe von jedem, mit etwas weissem Wachs gemischt, wurde sogleich gelb. Das Wachs war also hier offenbar die Ursache des Gelbwerdens und daher wurde vorzugsweise mit diesem operirt. Eine aus gelbem Wachs und Fett bereitete Salbe veränderte sich auf Zusatz von Kali hydroiod. durchaus nicht. Daraus folgte, dass das Wachs erst beim Bleichen die Eigenschaft, sich mit diesem Salze zu färben, angenommen hatte.

Der Verf. gerieth daher auf die Vermuthung, dass Kupfer, welches von Wachs und Oelen so rapid angegriffen wird, hier eine Rolle spielen könne. Es wurde deshalb in Ermangelung passender Gefässe zum Verpuffen mit Salpeter eine Probe des Wachses mit chlorsaurem Kali verbrannt. Die Auflösung des entstandenen Chlorkaliums zeigte keine Reaction, während der Rückstand, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, eine gelbe Auflösung gab, worin Aetzammoniak einen weissen Niederschlag hervorbrachte, welcher durch Schwefelwasserstoff schwarz wurde und dann in Salpetersäure noch leicht löslich war. Ein anderer Theil der salzsauren Lösung wurde mit Jodkalium versetzt, wodurch sogleich eine dunkelgelbe Färbung entstand, welche beim Verdampfen sich theilweise wieder verlor (Jod). Sie liess ein röthliches Salz im Rückstande, welches, in Wasser gelöst, mit Aetzammoniak braun-

rothe Flocken gab, welche, von Neuem in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit Gallusinfusion und Aetzammoniak die das Eisenoxyd charakterisirende dunkelviolette Färbung gaben.

Nachdem so die Gegenwart des Eisens bewiesen war, wurde als Gegenversuch mit eben aus einem Bienenstock geschnittenen, recht weissen reinen Wachszellen nach Vorschrift der Pharmokopöe ein *Ungt. rosat.* gemacht, eben so mit demselben Wachs, nachdem es zuvor in einem eisernen Gefässe einige Zeit flüssig erhalten worden war. Beide wurden mit gleichen Quantitäten Jodkalium gemischt, und während erstere ganz weiss blieb, hatte sich letztere nach wenigen Stunden ganz brandgelb gefärbt. Eben so wurde das Fett, welches vorher eine ganz weisse Salbe gegeben hatte, mit Eisen behandelt, und auch hier zeigte sich eine gelbe Färbung, nur durch mindere Intensität von der vorigen verschieden.

Durch eine Aeusserung von Hornemann (Centralbl. 1838. S. 719) aufmerksam gemacht, versuchte der Verf., nachdem obige Versuche mit käuflichem Jodkalium angestellt waren, auch dieses Salz in reinem Zustande (durch Sättigung von kohlens. Kali mit Jodwasserstoffsäure, Abdampfen und Glühen erhalten, die Jodwasserstoffsäure aus Jod mit Schwefelwasserstoff bereitet), wobei sich dieselbe Färbung wie bei dem gewöhnlichen zeigte. Endlich wurde noch versucht, das Wachs durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure vom Eisengehalt zu befreien. Mehrstündiges Kochen desselben mit Wasser und Säure führte jedoch zu keinem, nur einigermassen günstigen Resultat, eben so wenig konnte das in Alkohol gelöste Cerin mit Säure gereinigt werden, während das unlösliche Myricin sich mit Jodkalium durchaus nicht färbte.

Man hat daher, um eine völlig weisse Jodkaliumsalbe zu erhalten, nur nöthig, das dazu anzuwendende Fett sorgfältig vor eisernen Geräthschaften bei der Bearbeitung zu hüten, sich des Gebrauchs des Wachses am liebsten ganz zu entschlagen und statt dessen zweckmässiger eines unter denselben Vorsichtsmassregeln, wie das Fett, gewonnenen Talgs zu bedienen, da man wohl selten Gelegenheit haben düfte, sich das Wachs in der nöthigen Reinheit verschaffen zu können. *(Jahrb. der Pharm. XLIII. S.* 424 — 429.)

Thomson über Droguenverfälschungen in London.

Obgleich London der Ort ist, wo man, wenn man sich an die geeigneten Orte wendet, die vorzüglichsten Droguen haben kann, so wird doch vielleicht nirgends, besonders von Seiten der Anstalten, welche die Droguen pulverisiren, die Droguenverfälschung so weit getrieben, wie aus folgenden,

einem Berichte des Verf. an das britische Unterhaus entnommenen Angaben erhellt:

Wurzeln können so leicht nicht verfälscht werden; es ist indessen eines Falls Erwähnung geschehen, wo Jalappenwurzel verfälscht wurde, indem Stücke einer schlechtern Sorte mittels Kleister zusammengefügt und mit einer Tinktur von Jalappe getränkt wurden, um ihnen den Geruch der Pflanze zu ertheilen. Opium enthält öfters Stücke von eingeknetetem Eisen; Calomel besteht manchmal fast ganz aus schwefelsaurem Baryt; bisweilen wird weisses Quecksilberpräcipitat als Calomel verkauft. Die auffallendste Verfälschung ist aber die des Scammoniums; der von den Droguisten dafür angesetzte Preis ist so gering, dass ausländische Kaufleute es unmöglich zu diesem Preise liefern können. Die als Verfälschungsmittel dienende Substanz ist im Allgemeinen Kreide. Der wirksame Bestandtheil dieses Scammoniums wechselt oft zwischen $8\frac{1}{2}$ bis $81\frac{1}{4}$ p. c. Von Gummi-Gutt kommt eine Sorte vor, welche ein Kunstprodukt ist. Schwefelmilch, wie sie im Handel vorkommt, enthält die Hälfte ihres Gewichtes Gyps. Gewisse, in Pulverform vorkommende, vegetabilische Substanzen, werden von dem Droguenpulverer mit einer gewissen Menge fremdartiger Materie, scheinbar in der Absicht, die Mühle zu reinigen, gewöhnlich bis zu 14 p. c. gemengt; hierher gehören: Aloë, arabisches Gummi, spanischer Pfeffer, Cubeben, Euphorbium, Guajacum und Storax. Chinarinde wird von dem Droguenpulverer öfters aus Kohle, venetianischem Roth, Carthagenarinde, *Lignum vitae* und Atlasholz fabricirt; dieses Gemenge wurde vor etwa 40 Jahren von der Apothekercompagnie verkauft und auch, als Chinarinde, an die Armee abgeliefert. Eine hierher gehörende Thatsache ist folgende: Ein Droguist schickte dem Droguenpulverer 20 Kisten reiner, ächter Rinde; letzterer brachte 18 Kisten davon für sich selbst auf die Seite, pulverisirte die beiden andern Kisten und mischte 18 Kisten voll fremdartiger Materie zu, die 18 Kisten ächter Rinde verkaufte er für seinen eigenen Vortheil. Galmey oder kohlensaures Zinkoxyd enthält, wie er im Handel vorkommt, sehr wenig Zink, sondern besteht hauptsächlich aus Schwerspath, der mit etwas Eisen roth gefärbt ist. Ingwer wird mit 50 p. c. spanischen Pfeffer, Atlasholz, Sägespänen und Mehl verfälscht; der als Ingwer verkaufte Artikel enthält aber öfters nicht mehr als 30 p. c. wahren Ingwer. Gepulverte Jalappenwurzel wird, auf den Centner, mit 28 Pfund Gerstenmehl und auch mit Pulver von *Lignum vitae* verfälscht; gewöhnlich werden 84 Pfund Jalappenwurzel überschickt, um daraus einen Centner (112 Pfd.) zu machen. Süssholzpulver wird meistens nach folgender Vorschrift verfertigt und als Pferdepulver gegeben: $\frac{1}{2}$ Centner gemeiner Zucker, $1\frac{1}{2}$ Centner Gerstenmehl und 7 Pfd. Curcumapulver. Gummilack und Plumbago werden mit Kohle versetzt. Opium wird

mit dem Extrakt von Sennesblättern verfälscht, um es gelinder wirkend zu machen, bisweilen enthält es von 30 bis 60 p. c. Wasser. Rhabarber wird von dem Droguenpulverer oft aus 14 Pfd. Mehl, 8 Unzen Curcuma und 98 Pfd. Rhabarber zusammengesetzt; dieses Gemenge wird noch als ein sehr guter Artikel betrachtet; bisweilen enthält es aber nicht mehr als die Hälfte seines Gewichtes an Rhabarber. Höllenstein wird mit einer beträchtlichen Menge von salpetersaurem Bleioxyd verfälscht. Die Tinkturen werden mit Wasser verdünnt.

Diejenigen Droguen, welche dem Droguenpulverer überschickt werden, sind immer von einer schlechteren Qualität. Das Verfahren, nach welchem die Droguen zu Pulver verwandelt werden, besteht im Trocknen der Substanz und Mahlen in einer Mühle, die mit einer Mehlmühle Aehnlichkeit hat. Der Verlust an Pulver während dieser Operation variirt in jedem besondern Fall; man kann ihn aber auf 6 bis 12 p. c. schätzen, und gegenwärtig schicken alle Droguenpulverer in London, einen einzigen ausgenommen, ihre Pulver mit einem constanten Verlust von 4 p. c. zurück. Jalappenwurzel verliert ungefähr 8 p. c., so dass, da durchschnittlich 84 Pfd. Wurzel zu einem Centner genommen werden, die Verfälschung 36 Pfd. oder nahe ein Drittel betragen würde. Zu weiterer Beleuchtung mag hier noch erwähnt werden, dass einem Droguisten kürzlich Jalappenwurzel zu demselben Preise angeboten wurde, um welchen man sie von dem Agenten eines Droguenpulverers im Lagerhause kaufen kann. Hier muss die Verfälschung wenigstens dem darauf lastenden Zoll gleichgekommen sein. *(Annal. der Pharm. XXXIII. S. 365 — 372.)*

Berechnung des Grades, in dem man eine zu concentrirte Flüssigkeit verdünnen muss, um ihr ein bestimmtes spec. Gewicht zu ertheilen, nach G. Krug.

In jedem Lehrbuch der Physik findet man, dass das spec. Gew. eines Körpers gleich dem Quotienten ist, welchen man erhält, wenn man das absolute Gewicht dieses Körpers durch sein Volum (den Raum, welchen er einnimmt) dividirt.

Diese Thatsache drückt man kurz durch die Formel $s = \frac{p}{v}$ aus, worin s das spec. Gewicht, p das absolute Gewicht und v das Volum oder den Rauminhalt desselben Körpers bedeuten.

Es ist klar, dass das verlangte spec. Gewicht gleich dem Quotienten sein muss, welchen man erhält, wenn man die Summe der absoluten Gewichte

der zu concentrirten Lösung und des hinzuzufügenden Wassers durch das Volum dividirt, welches die Mischung von beiden einnimmt. Findet nun bei einer Mischung zweier Flüssigkeiten weiter keine Verdichtung statt, so ist das Volum, welches das Gemisch einnimmt, gleich der Summe der Volume seiner Bestandtheile vor der Mischung.

Nehmen wir also an, wir hätten G Gewichtstheile einer Flüssigkeit A, deren spec. Gewicht = S wäre, und wir sollten so viel Gewichtstheile einer zweiten Flüssigkeit B, deren spec. Gewicht = s sei, mit jener mischen, dass das spec. Gew. der Mischung = f würde.

Dann nenne man das noch unbekannte absolute Gewicht der Flüssigkeit B, welches man zu dem angegebenen Zweck mit der Flüssigkeit A vermengen soll, x. Hiernach muss offenbar das absolute Gewicht der ganzen Mischung = G + x sein.

Ferner muss (da, wie schon früher erwähnt wurde, $v = \frac{p}{s}$ ist) das Volum, welches G Gewichtstheile der Flüssigkeit A einnehmen, gleich $\frac{G}{S}$ und das, welches x Gewichtstheile der Flüss. B einnehmen $= \frac{x}{s}$ sein.

Hiernach ist nun das Volum, welches die Mischung von beiden (wobei natürlich vorausgesetzt wird, dass keine Verdichtung dabei statt finde) einnimmt, $= \frac{G}{S} + \frac{x}{s} = \frac{Gs + xS}{Ss}$.

Substituiren wir nun in die Formel $s = \frac{p}{s}$ für s den Werth f, für p den Werth G + x und für v den Werth $\frac{Gs + xS}{Ss}$, so erhalten wir die Gleichung $f = (G + x) : \left(\frac{Gs + xS}{Ss}\right) = \frac{GSs + xSs}{Gs + xS}$ woraus wir den gesuchten Werth von x finden können. Denn es ist hiernach:

$$fGs + fxS = GSs + xSs$$
$$fxS - sxS = SGs - fGs$$
$$x(fS - sS = Gs(S - f)$$
$$x = \frac{Gs(S-f)}{S(f-s)}$$

Vermittels dieser Formel kann man nun alle hierher gehörigen Aufgaben lösen, wenn man nur für die Buchstaben die entsprechenden Zahlenwerthe substituirt. *(Arch. der Pharm. XXIII. S. 261—265.)*

Dumas Abhandlungen über die Typen.

Der Verf. hat in den *Annal. de Ch. et de Phys.* drei Abhandlungen veröffentlicht, welche seine Ansicht von den Typen in der organischen Chemie, welche bereits im Centralbl. 1840. S. 185 kurz entwickelt worden ist, auf experimentalem Wege beweisen sollen.

Die erste Abhandlung hat zum Gegenstande die bereits im Centralbl. 1839. S. 595 beschriebene Chloressigsäure und fügt dem früher Gegebenen nichts Neues hinzu, als das Folgende:

Wirkung der Alkalien auf die Chloressigsäure und Essigsäure. Kocht man Chloressigsäure mit einem Ueberschusse von Ammoniak, so erhält man Chloroform und kohlensaures Ammoniak, aber keinen Rückstand. Es ist aber $C_4\ Cl_6\ H_2\ O_4 = 2\ CO_2 + C_4\ Cl_6\ H_2$. Nur bei einem gewissen Ueberschusse von Ammoniak erfolgt die Zersetzung vollständig. — Wendet man statt des Ammoniaks Aetzkali an, und erwärmt, so kocht bei einem gewissen Zeitpunkte die Flüssigkeit von selbst fort. Es entwickelt sich auch Chloroform, aber weniger, als beim Ammoniak. Concentrirt man die Flüssigkeit, so erhält man, in Folge der Zersetzung des Chloroforms durch das Alkali, Krystalle von Chlorkalium, und die von diesen getrennte Lösung enthält ameisens. Kali (reducirt Silbersalze). Ausserdem bildet sich kohlens. Kali. — Wird Chloressigsäure mit Baryt gekocht, so fällt kohlens. Baryt nieder, während sich Kohlensäure entwickelt. Auch das Chloral, welches sich zum Aldehyd verhält, wie Chloressigs. zur Essigsäure, giebt bei Zersetzung durch Alkalien Chloroform. Um nun zu beweisen, dass Essigsäure und Chloressigsäure demselben chemischen Typus angehören, muss gezeigt werden, dass die Essigsäure durch Einwirkung der Alkalien in den dem Chloroform entsprechenden Kohlenwasserstoff $C_2\ H_3$ und Kohlensäure $2\ CO_2$ zerfällt. In der That, wenn man 10 Grm. kryst. essigsaures Natron mit 30—40 Gr. Aetzbaryt mengt und das Gemenge in einer Retorte sehr langsam erwärmt, so erhält man einen rein weissen Rückstand von kohlens. Baryt, und ein Gas, welches nach drei eudiometrischen Analysen aus 31 C und 62 H dem Volumen nach, d. h. aus einem Vol. C und 2 Vol. H besteht, also Sumpfgas ist. Eben so gut erhält man diese Resultate, wenn man 40 Th. kryst. essigs. Natron mit 40 Th. Kali und 60 Th. Aetzkalkpulver erhitzt. Schon Persoz kannte diese Zersetzung der Essigsäure, hielt aber das Sumpfgas und die eine Hälfte der Kohlensäure für secundäre Produkte der Zersetzung von ursprünglich gebildetem Aceton ($C_3\ H_6\ O$). Wendet man letztere Ansicht auf die Chloressigsäure an, so würde hier erst ein Körper $C_3\ Cl_6\ O$ entstehen müssen. Durch Behandlung von Aceton mit Chlor konnten Kane und der Verfasser den Körper

C_3 Cl_6 O nicht erhalten, wohl aber gelangten sie zu der Verbindung C_3 H_2 Cl_4 O.

Wirkung des Chlors auf Sumpfgas. Ist das Sumpfgas dem Chloroform äquivalent, so muss es durch Einwirkung des Chlors nach dem Substitutionsgesetze allmälig Chlormethyl C_2 H_6 Cl_2, eine Verbindung C_2 H_4 Cl_4, Chloroform C_2 H_2 Cl_6 und den Chlorkohlenstoff C_2 Cl_8 liefern. — Man kann dasselbe mit Chlor in allen Verhältnissen mengen, ohne dass beide Gase unmittelbar auf einander wirken. 1 Vol. Sumpfgas und 3 Vol. Chlor explodiren im Lichte äusserst heftig. Mengt man das Sumpfgas vorher mit seinem gleichen Vol. Kohlensäure, so kann man das Chlorgas ruhig damit mengen. Das Produkt der langsamen Reaction ist ein öliger Chlorkohlenstoff C_2 Cl_8. Die Analysen gaben nämlich:

C	7,5	8,1	8,2	2 =	153,04	8,0
H	0,1	0,2	0,2			
Cl	92,4	91,7	91,6	8 =	1770,56	92,0
	100,0	100,0	100,0		1933,60	100,0

Durch Rectification liess sich derselbe noch von anhängenden Chloroformspuren trennen. Das Chloroform war, besonders wenn man mit grössern Quantitäten arbeitete, am Geruch deutlich zu erkennen. Aber weder durch Chlorgas, noch durch Antimon- oder Phosphorchlorid gelang es, Chlormethyl aus Sumpfgas zu erzeugen. — Das Sumpfgas ist für die Reihe der Essigsäure ganz dasselbe, was das Benzin für die Reihe der Benzoësäure. (*Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII. Janv.* 1838. *p.* 89 — 100.)

Die zweite Abhandlung, an welcher, was den experimentalen Theil anlangt, J. S. Stas wesentlichen Antheil hat, umfasst:

Die Einwirkung des Aetzkalis auf Alkohol und verwandte Körper. Als allgemeines Resultat geht daraus hervor, dass alle alkoholartige Körper durch Einwirkung von Kalihydrat eine Säure liefern, die als Oxyd eines wasserstoffärmeren Radikals betrachtet werden kann. Bis jetzt ist es jedoch noch nicht gelungen, eine organische Säure in den ihr entsprechenden Alkohol zurückzubilden.

Wirkung des Kalihydrats auf Alkohol. Bekanntlich kann man sich die Entstehung der Essigsäure aus Alkohol so denken, dass letzterer 4 H verliert und dafür 2 O durch Substitution aufnimmt. Der Verf. zählt daher beide zu demselben Typus. Der Alkohol müsste demnach als zerlegbar gedacht werden in Sumpfgas und in das der Kohlensäure entsprechende Formylaldehyd C_2 H_4 O_2. Die Gruppe C_2 H_4 O_2 ist es, welche bei der Oxydation des Alkohols unter dem Einflusse der Alkalien H_4 verliert, O_2 aufnimmt und dadurch zu C_2 O_4 wird. Der Versuch hat wohl die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure durch Alkalien nachgewiesen,

aber er hat die Zerlegung desselben in Sumpfgas und Formylaldehyd noch nicht bewirken können. — In allen folgenden Versuchen haben sich die Verf. stets, um das Aetzkali weniger schmelzbar und daher für die Glasgefässe unschädlicher zu machen, eines Gemenges von gleichen Theilen geglühtem Kalihydrat und gepulvertem Aetzkalk bedient, welches sie *chaux potassée* nennen. Alkohol wird von einem solchen Gemenge rasch unter Erhitzung eingesogen; entfernt man durch mässige Wärme den Alkoholüberschuss und erhitzt dann bei abgeschlossenem Luftzutritt, so entwickelt sich viel Gas, ohne dass die Masse schmilzt oder schwarz wird. Das Gas bestand in vier Versuchen stets aus Wasserstoffgas mit kleinen Mengen von Kohlenwasserstoff und Spuren von Kohlenoxyd. Der Rückstand ist leicht als essigsaures Salz zu erkennen und giebt bei Destillation mit Schwefelsäure reine Essigsäure, wie zum Ueberflusse durch Darstellung und Analyse des Silbersalzes bewiesen wurde. Erhitzt man stärker, so zerlegt sich das essigsaure Salz wieder in Sumpfgas und kohlensaures Salz.

Wirkung des Kalihydrats auf Holzgeist. Erhitzt man in einer Retorte Holzgeist mit dem erwähnten Gemenge von Kali und Kalk, so entwickelt sich Wasserstoffgas mit Spuren von Kohlensäure (welche bei Anwendung reinen Kalis ebenfalls fehlen), und der Rückstand liefert bei Destillation mit Schwefelsäure Ameisensäure (bei Anwendung reinen Kalis enthält er als secundäres Zersetzungsprodukt der Ameisensäure auch Oxalsäure). Erhitzt man ameisensaures Natron mit Baryt, so entwickelt sich Wasserstoffgas und ein oxalsaures Salz bleibt zurück. Aber auch das Sauerkleesalz selbst wird durch Erhitzung mit Baryt in reines Wasserstoffgas und kohlens. Salz zerlegt.

Wirkung des Kalihydrats auf Aethal. Mengt man 1 Theil mit 5 — 6 Th. *chaux potassée* und erhitzt auf 210 — 220°, so entwickelt sich reines Wasserstoffgas. Rührt man das rückständige weisse Salz in W. an und zersetzt es durch Salzsäure, so scheiden sich weisse Flocken ab. Diese, gewaschen, mit Barytwasser im Ueberschuss gekocht, verdampft, durch Alkohol von unzersetztem Aethal befreit, geben ein Barytsalz, welches, abermals durch Salzsäure zersetzt, eine neue Säure, Aethalsäure *(acide éthalique)* liefert, die man durch Wiederauflösen in Aether vollständig reinigen kann. Dabei liefern 28 Gr. Aethal 32 Gr. Aethalsäure, welcher noch etwa 1 Gr. unzersetztes Aethal anhängt. Man muss den Process in einem Bade einer bei 210° schmelzenden Legirung vornehmen, da bei höherer Temp. das äthalsaure Kali leicht wieder zersetzt wird. — Die Aethalsäure ist fest, farb-, geruch- und geschmacklos, leichter als Wasser, schmelzbar, erstarrt wieder bei 55° zu feinen, glänzenden, sternförmig gruppirten Nädelchen, löst sich nicht in Wasser, aber sehr leicht in kochendem Alkohol und

Aether. Concentrirte Lösungen coaguliren beim Erkalten, verdünntere liefern feine Krystallnadeln. In verschlossenen Gefässen kocht die Säure wie Aethal und ist ohne Rückstand sublimirbar. Sie besteht aus:

C	74,97	75,2	32 =	2448,64	75,34
H	12,40	12,7	64 =	401,36	12,35
O	12,40	12,1	4 =	400,00	12,31
	100,00	100,0		3250,00	100,00

Ihre Salze sind, bis auf die der Alkalien, in Wasser und Alkohol unlöslich; sie werden durch doppelte Zersetzung als weisse Niederschläge erhalten. Das Eisenoxydsalz ist gelb, das Kupfersalz blassgrün, das Kobaltsalz rosenroth. Das Bleisalz ist sehr schmelzbar und das Silbersalz leicht veränderlich. Aethalsäure, mit kohlens. Kali geschmolzen, treibt die Kohlensäure aus; das äthalsaure Kali wird aus Alkohol umkrystallisirt; es ist weiss, perlmutterglänzend, in wenig Wasser löslich, durch viel Wasser zersetzbar, ohne Veränderung oder Wasserverlust schmelzbar. Es besteht aus:

C	65,0	32 =	2448,64	65,7
H	10,9	62 =	387,50	10,4
O		3 =	300,00	8,1
KaO	15,8	1 =	589,90	15,8
			3726,04	100,0

Das Natronsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern von ähnlichem Verhalten.

Wirkung des Aetzkali auf Kartoffelfuselöl. Wenn man Kartoffelfuselöl in einer Retorte mit einer Schicht *chaux potassée* (10 Th. auf 1 Th. Oel) überdeckt, so erhitzt sich das Oel stark und wird gelb. Kaum aber hat man die Retorte auf 170° erwärmt, so wird die Masse weiss und entwickelt Wasserstoffgas mit wenig Kohlenwasserstoff. Bei vorsichtiger Erhitzung bis 200° geht nichts Anderes über. Bei rascherer Erhitzung wird das entwickelte Gas kohlenstoffreicher. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, muss man die Retorte verschliessen und so erkalten lassen, dann zerbrechen, den Inhalt heraus nehmen und gleich mit Wasser bedecken, weil er sich sonst wie Zunder entzündet. Versetzt man die in Wasser zertheilte Masse mit etwas Schwefelsäure, destillirt und fängt die Dämpfe in kohlens. Natronlösung auf, so erhält man baldriansaures Natron, welches durch Erwärmung von unzersetztem Fuselöl und der etwa anwesenden Zwischenstufe der Zersetzung, dem Baldrianaldehyd *(Valéraldehyde)* $C_{10} H_{20} O_2$ getrennt werden kann. Durch Destillation mit Phosphorsäure erhält man daraus die Baldriansäure als leichtes, farbloses Oel von Baldriangeruch, welches durch Destillation von Wasser gereinigt wird; die ersten Antheile des Destillats sind fast reines Wasser. Die entwässerte Baldrian-

säure ist ein farbloses Oel von dem bekannten Geruch, stechend saurem Geschmack (wobei es einen weissen Fleck auf der Zunge erzeugt) und einem spec. Gew. = 0,937 bei 16°,5 C. Sie kocht bei 175° und bleibt bei — 15° noch flüssig. Sie ist mit weisser Flamme brennbar. Chlor entzieht ihr Wasserstoff und bildet durch Substitution zwei neue Säuren. Brom und Jod werden von ihr in grosser Menge gelöst, ohne dass, selbst im Sonnenlichte, eine Reaction eintritt. Im Wasser löst sie sich und löst umgekehrt Wasser auf. Von Salpetersäure wird sie nicht verändert, von Phosphorsäure wird sie in Valeron und brennbare Gase zerlegt, von conc. Schwefelsäure verkohlt. Auch in Alkohol und Aether löst sie sich auf. Aus den kohlens. Salzen treibt sie die Kohlensäure aus. Sie besteht aus:

C	59,3	59,2	16 =	765,2	59,3
H	9,9	9,8	20 =	125,0	9,7
O	30,8	31,0	4 =	400,0	31,0
	100,0	100,0		1290,2	100,0

Das spec. Gew. ihres Dampfs wurde = 3,66 — 3,68 gefunden; die Rechnung giebt $\frac{14,218}{4}$ = 3,55. — Wenn die Baldriansäure aus ihren Salzen abgeschieden wird, bindet sie stets noch 2 Aequiv. Wasser, welche sie aber in der Hitze und wie es scheint selbst allmälig bei gewöhnlicher Temp. wieder fahren lässt. Dieses Hydrat entspricht der dichtesten wasserhaltigen Essigsäure. — Die baldrians. Salze sind im Allgemeinen löslich, riechen nach Baldrian, schmecken süsslich. Das Kalisalz ist gummiartig, das Barytsalz pulverig. Das Silbersalz, als weisser Niederschlag durch Fällung des baldrians. Ammoniaks mit Silbersolution erhalten, verwandelt sich beim Stehen in ein schweres krystallinisches Pulver, dessen Zusammensetzung im lufttrocknen Zustande folgende ist:

C	28,3	10 =	765,2	29,0
H	4,3	18 =	112,3	4,2
O	12,0	3 =	300,0	11,6
Ag O	55,4	1 =	1451,6	55,2
	100,0		2629,1	100,0

Wenn man trocknes Chlorgas im Dunkeln durch Baldriansäure, unter Abkühlung zu Anfange, Erwärmung bis 60° zu Ende der Operation leitet, so entwickelt sich Salzsäure und die Masse wird dickflüssiger und gelb von aufgelöstem Chlorgas. Letzteres, so wie die absorbirte Salzsäure entfernt man durch Behandlung des auf 60—80° erwärmten Produkts mit einem Strome trockner Kohlensäure. Die so erhaltene Chlorovalerisinsäure ist halbflüssig, farblos, geruchlos, schwerer als Wasser, von brennendem Geschmack; sie erzeugt auf der Zunge ebenfalls einen weissen Fleck. Bei — 18° wird

sie noch dicker, ohne zu erstarren, bei 100—120 zersetzt sie sich unter Salzsäureentwicklung. Mit Wasser verbindet sie sich lebhaft und kann selbst bei ziemlich 100° im Vacuo nicht wieder vollständig davon befreit werden. Die frische wässrige Lösung der Säure fällt Silbersalze nicht; das unverdünnte Hydrat erzeugt damit einen in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Alkalien lösen die Säure schon in der Kälte auf, Säuren schlagen sie unverändert wieder nieder. Die freie Säure besteht aus:

C	29,7	29,5	10 =	765,2	29,69
H	3,5	3,4	14 =	87,3	3,38
Cl	55,8	50,8	6 =	1326,0	51,40
O	16,0	16,3	4 =	400,0	15,53
	100,00	100,0		2578,5	100,00

Bestimmungen des Atomgewichts und Analysen wasserfreier Salze konnten wegen Mangel an hinreichendem Material nicht gemacht werden. — Behandelt man die Baldriansäure im directen Sonnenlichte mit Chlorgas, und zwar zuerst in der Kälte, dann bei 60°, bis keine Salzsäure entwickelt wird, und reinigt das Produkt ebenfalls bei 60° durch einen Strom Kohlensäure, so erhält man die in allen äussern Eigenschaften der vorigen ganz ähnliche, bei — 18° nicht erstarrende, bei 150° noch nicht flüchtige, aber auch noch nicht zersetzbare Chlorovalerosinsäure. Gegen Wasser verhält sie sich wie Baldriansäure, die Lösung fällt Silbersalze nicht, wohl aber die einige Zeit gestandenen Lösungen in Alkohol oder Aether. Die Säure zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen. Sie besteht aus:

C	25,00	24,7	25,2	10 =	765,2	25,4
H	2,58	2,6	2,6	12 =	74,8	2,4
Cl	59,10	59,1	59,1	8 =	1768,0	58,7
O	13,32	13,6	13,1	4 =	400,0	13,5
	100,00	100,0	100,0		3008,0	100,0

Ihre Salze mit Alkalien sind sehr leicht löslich, schmecken bitter und scharf; sie sind nicht krystallisirbar. Ueberschuss von Alkalien zersetzt die Chlorvalerosinsäure. Das Silbersalz ist weiss, krystallinisch, wenig in Wasser, leicht in Salpetersäure löslich, die Lösungen lassen im Lichte geschwärztes Chlorsilber fallen; selbst im Dunkeln zersetzt es sich allmälig in weisses Chlorsilber und einen öligen Körper. Es besteht aus:

C	17,0	10	17,6
H	1,5	10	1,4
Cl u. O	49,9	8—3	50,0
Ag O	31,6	1	31,0
	100,0		100,0

Wasser wird von der Chlorovalerosinsäure absorbirt und dabei dasselbe Hydrat derselben mit 3 Aequiv. Wasser gebildet, welches man auch durch Zersetzung des Ammoniaksalzes erhält. Durch Hitze ist dieses Wasser ohne Zersetzung nicht wieder zu entfernen, bei — 18° aber wird es abgeschieden. — Der Verf. vergleicht dieses Trihydrat mit den ähnlichen Verbindungen der Essigsäure, der Baldriansäure und den dreifach basischen Bleisalzen der Essigsäure und Phocensäure. — Bis hierher hat der Verf. die von ihm dargestellte Baldriansäure immer schlechthin für identisch mit der schon früher bekannten gegeben; sie theilt auch mit derselben alle Eigenschaften, nur dass letztere schon bei 132° kocht und bei — 12° erstarrt. Diese Differenz kann vielleicht von einer Beimengung des Trihydrats herrühren. — Durch Behandlung des Kartoffelfuselöls mit Salpetersäure, wobei sehr lebhafte Reaction eintritt, erhält man keine Baldriansäure, sondern die gebräunte Masse giebt bei Destillation ein nach Rainetten riechendes neutrales Oel. — Mengt man Kartoffelfuselöl mit conc. Schwefelsäure und behandelt dieses Gemenge mit saurem chroms. Kali, so scheidet sich dasselbe rainettenartig riechende neutrale Oel ab, welches durch weiteres Kochen mit einer verdünnten Lösung von Kalibichromat in Baldriansäure übergeht. Das rainettenartig riechende Oel besteht aus:

C	69,9	69,7	70,6	10	70,2
H	11,6	11,5	11,7	20	11,4
O	18,5	18,8	17,7	2	18,4
	100,0	100,0	100,0		100,0

Der Verf. hält es daher für das Aldehyd der Valeriansäure und nennt es *valeraldehyde* oder *aldehyde valérique*.

Wirkung des Aetzkali auf Glycerin. Wäre das Glycerin ein Alkohol, so müsste es, nach Analogie der vorigen Körper, durch Kali unter Wasserstoffentwicklung, eine Säure $C_6 H_{12} O_8$ liefern. In der That entwickelt sich fast schon bei gewöhnlicher Temperatur fast reines Wasserstoffgas. Der weisse Rückstand giebt bei Destillation mit Schwefelsäure Essigs. und Ameisens. Die Säure $C_6 H_{12} O_8$ zerfällt also in *statu nascenti* in $C_4 H_8 O_4 + C_2 H_4 O_4$.

Wirkung des Aetzkali auf Aceton. Auch des Verf. Versuche sprechen gegen die Ansicht von der alkoholartigen Natur des Acetons. Lässt man in einer Retorte auf ein erhitztes Gemenge von Kalihydrat und Kalk Acetondämpfe einwirken, so entwickelt sich keine Spur von Flüssigkeit, aber eine enorme Quantität von Gas; die Salzmasse ist weiss und giebt bei Destillation mit Schwefelsäure nur Kohlensäure. Das Gas ist fast reines Sumpfgas. Das Aceton zerfällt also, wie schon Persoz bemerkt hat, durch Kali in Kohlensäure und Sumpfgas. Doppeltchromsaures Kali verwandelt Aceton

unter Kohlensäureentwicklung in reine Essigsäure. Wäre das Aceton ein Alkohol, so hätte Kali unter Wasserstoffentwicklung eine Säure $C_6 H_8 O_4$ geben müssen.

Wirkung des Aetzkali auf Aldehyd. Leitet man die durch Phosphorsäure aus Aldehydammoniak entwickelten Dämpfe auf *chaux potassée*, so entwickelt sich viel Wasserstoffgas und der Rückstand giebt bei Destillation mit Schwefelsäure reine Essigsäure.

(Schluss folgt im nächsten Stücke.)

Kleinere Mittheilungen.

Asparagin unter hohem Drucke. Nach Boutron-Charlard und Pelouze geht Asparagin, wenn es in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt wird, in asparaginsaures Ammoniak über. Erdmann hat sich mittels eines Compressionsapparates nach Oerstedt überzeugt, dass Asparagin bei gewöhnlicher Temperatur sich unter einem Drucke von 30 Atmosphären innerhalb mehrerer Stunden nicht verändert. (*Jour. für prakt. Chem. XX. S.* 70.)

Darstellung der Jodstärke nach Böttger. Löst man in einer kochenden Jodkalilösung Stärke auf und filtrirt die Flüss. durch Leinwand, so erhält man eine klare Lösung, welche, mit einer entsprechenden Menge Chlorwasser von bekanntem Gehalte versetzt, augenblicklich dunkelblaue Flocken von Jodstärke ausscheidet, aus denen sich das Chlorkalium leicht durch Aussüssen entfernen lässt. (*Ann. der Pharm. XXXIII. S.* 338.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Pharmacopoea Borussica.

So eben erschien:

***Pharmacopoea Borussica.* Die Preussische Pharmacopoe. Uebersetzt und erläutert von Dr. Fr. Phil. Dulk.** Vierte umgearbeitete Auflage. Zwei Bände gr. 8. und Synopt. Tabelle der Atomgewichte gr. 4. Subscriptions-Preis 8 Thlr. 18 Gr.

Die Brauchbarkeit des Werkes in seiner neuen Gestalt nicht allein zu erhalten, sondern nach Kräften zu vermehren, ist der Herr Verfasser mit grosser Anstrengung bemüht gewesen, und da durch blosse Nachträge wohl eine Vermehrung des Umfangs, nicht aber in gleichem Maasse die der Brauchbarkeit erreicht worden wäre, so sind im ersten Theile sehr viele Artikel,

wie *Amygdalae*, *Arsenicum*, *Belladonna*, *Caoutchouc*, *Catechu*, *Gallae*, *Gentiana*, *Gutti*, *Hirudo*, *Jalapa*, *Kino*, *Lichen Islandicus*, *Opium*, *Rheum*, *Rubia*, *Sapo*, *Sarsaparilla*, *Sinapis*, *Succinum*, *Thea*, beinahe gänzlich umgearbeitet worden. Neu hinzugekommen sind: *Bromum*, *Caragèen*, *Dammarum*, *Tilia*. —

Der zweite Theil ist mit nicht geringerer Sorgfalt neu bearbeitet und sind alle neuern Erfahrungen im Felde der Wissenschaft benutzt worden, wie sich bei Vergleichung mit der vorigen Ausgabe bei der Lehre von den Salzen in der Einleitung, bei *Aether*, *Hydrargyrum* u. s. w. leicht herausstellt.

Die beigefügten Tabellen über die Atomgewichte der einfachen und mehrerer zusammengesetzten Körper und über das Verhältniss der Bestandtheile der Letztern sind gänzlich umgearbeitet und deren Gebrauch dadurch erleichtert worden, dass bei der getroffenen Anordnung es leicht sein wird, jeden Körper, dessen stöchiometrischen Werth und dessen procentliche Zusammensetzung man wissen will, aufzufinden. Die Tabellen, zur Beilage für den Commentar bestimmt, enthalten vorzugsweise die in demselben abgehandelten Substanzen; es sind jedoch auch andere von allgemeinerem Interesse in dieselben aufgenommen worden, so dass sie auch für den Chemiker zum Gebrauche sich eignen.

Leopold Voss in Leipzig.

So eben ist erschienen:

Lehrbuch

der

theoretischen Chemie.

Zum

Gebrauche bei Vorlesungen und zur Repetition für Studirende.

Von

D. Christian Albert Weinlig.

1ste Lieferung. gr. 8. 1 Thlr. 4 Gr.

Dieses Lehrbuch wird dem bei dem raschen Fortschreiten der Wissenschaft wieder fühlbar gewordenen Bedürfnisse einer kurzen und übersichtlichen Darstellung der vorzüglichsten Thatsachen abhelfen; in theoretischer Beziehung namentlich durch eine möglichst scharfe Sonderung des Feststehenden von dem bloss Hypothetischen — bei nichtsdestoweniger vollständiger und klarer Darstellung des Letzteren in seiner heutigen Gestalt — den Studirenden ein willkommener Führer sein; endlich durch Andeutungen der zu machenden praktischen Excurse und ziemlich reiche Angabe der neuesten Journalliteratur auch den Docenten einen nicht unwichtigen Dienst erweisen.

Der Schluss wird noch in diesem Jahre erscheinen.

Leipzig, im Juli 1840.

Leopold Voss.

Bei Fr. Volkmar in Leipzig ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu finden:

Vollständiges Taschenbuch der theoretischen Chemie, zur schnellen Uebersicht und leichten Repetition bearbeitet von **Dr. Ch. Lehmann.**

Taschenformat, gebunden: 1 Thlr. 12 Gr.

Der Herr Verfasser, der sich schon seit längerer Zeit als akademischer Lehrer der Bildung angehender Chemiker und Mediciner mit grossem Erfolge widmete, bestrebte sich mit diesem Lehrbuche zunächst seinen eignen Zuhörern einen klaren Leitfaden zu überliefern, der die Idee der Wissenschaft mit dem Forschersinne ihrer angehenden Verehrer befreundend, ihnen zugleich einen solchen Schatz positiver Wissenschaft sichern sollte, dass sie dadurch zu eigenem selbstständigen Fortschreiten in Theorie und Praxis befähigt würden.

Zugleich ist die vorwaltende Tendenz dieses Werks (und der ausserordentliche Erfolg, dessen es sich schon jetzt, wo kaum einige Monate seit der Erscheinung desselben vorüber sind, erfreut, beweist, wie der Herr Verfasser das Bedürfniss erkannte und traf) den Studirenden die Repetition in der Chemie zu erleichtern, ohne deshalb der wissenschaftlichen Betrachtung Eintrag zu thun.

Dieses Ziel verfolgend, vermied er absichtlich, den Leser mit einer erdrückenden Last von Einzelnheiten zu peinigen, statt dessen bemühte er sich, viel generelle Sätze, allgemeine Uebersichten und Regeln zu geben, ähnliche Körper, ähnliche Erscheinungen und Thatsachen möglichst zusammenzustellen, theils um Unterschiede zwischen ähnlichen Erfahrungen um so mehr hervorzubringen, theils um so den Anfänger von selbst auf allgemeine Sätze und Regeln hinzuleiten.

Nur unter diesen Umständen war es möglich, in dem geringen Raume Vieles zu geben und die Entdeckungen der neuern und neusten Zeit den bekannten beizufügen.

So eben erschien bei *Leopold Voss* in *Leipzig:*

Denkwürdigkeiten

aus dem Leben

Sir Humphry Davy's

herausgegeben von

seinem Bruder John Davy.

Deutsch bearbeitet von

D. Carl Neubert.

Eingeleitet von

D. Rudolph Wagner.

Vier Bände. Mit Davy's Portrait und einer Abbildung der Sicherheitslampe.
Preis 5 Thlr. 12 Gr.

Bei C. B. Polet erschien so eben und ist in allen Buchhandlungen zu haben:

Deutschlands Flora

in colorirten naturgetreuen Abbildungen.

Von

Dr. J. R. Lincke.

1ste *Lieferung mit* 16 *illum. Abbildungen. gr.* 8. *br. à* 6 *Gr.*

Hierdurch wird jeder Gebildete in Stand gesetzt, sich dieses ächt deutsche Werk ohne grosse Kosten anzuschaffen (für eine colorirte Abbildung mit Text kaum 6 Pfennige), und gelangt so binnen Kurzem zum Besitz der vollständigen deutschen Flora, wogegen die meisten bis jetzt erschienenen derartigen Werke nicht nur oft ein Menschenalter zu ihrer Vollendung erfordern, sondern auch gewöhnlich einen sechs- bis achtmal höhern Preis haben.

Das Ganze erscheint in 14tägigen Lieferungen.

Hoffmann & Eberhardt

in

Berlin

Jägerstrasse No. 42, *Ecke der Oberwallstrasse*

empfehlen hierdurch ihr vollständig assortirtes Magazin:

pharmaceutischer, chemischer und physikalischer Geräthschaften und Apparate; meteorologischer, mineralogischer, geognostischer, mathematischer, optischer u. medicinisch-chirurgischer Instrumente.

Sie übernehmen die vollständige Einrichtung und Erneuerung von Apotheken, von Laboratorien und physikalischen Cabinetten für Gymnasien, Real- und Gewerbeschulen und ähnlicher Institute. Ein genaues, 84 Seiten haltendes, Preisverzeichniss über sämmtliche Verkaufsartikel, die sie nur in der grössten Vollkommenheit anfertigen lassen, ist von ihnen unentgeldlich in Empfang zu nehmen. Sie werden darauf bedacht sein, jeden Auftrag, durch die sorgfältigste Ausführung und stets im Interesse der resp. Herren Besteller zu realisiren.

Die **Blutegel-Niederlage** von Müller & Schwerdtfeger zu Freystadt in Niederschlesien empfiehlt gesunde und kräftige Mittelegel zu zeitgemässen Preisen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

10. October 1840. № 41.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Zustand des Harnstoffs im Urine, von Le Canu. — Dumas Abhandlung über die Typen (Schluss). — Spec. Wärme der einfachen Körper, von Regnault. — Ulminsäure, von Péligot. — Analyse der Phosphorsäurehydrate, von Péligot. — Analyse der Schwefelwässer mittels Jod nach A. du Pasquier. — Wasserfreie Schwefels. auf wasserfreie Kamphers., v. Walter. Kl. Mitth. Grüner ölartiger Körper aus chromsaurem Kali.

Ueber den Zustand des Harnstoffs im Urine, von Le Canu.

Man hat bekanntlich über diesen Punkt sehr verschiedene Ansichten geäussert. Persoz hält den Harnstoff nur für ein Produkt von Einwirkungen, besonders der Hitze auf den Harn, was er dadurch beweisen will, dass die durch Gefrieren des Harns bei — 13° — 18° erhaltene syrupähnliche Masse mit Salpetersäure erst dann Krystalle von salpeters. Harnstoff giebt, wenn sie einige Zeit erhitzt worden ist. — Morin nimmt bekanntlich im Harn selbst nur eine Chlorverbindung seines Urils an (C. 1836. S. 331). — Cap und Henry endlich (C. 1839. S. 298) behaupten, dass der Harnstoff im Menschenharn als milchsaurer vorhanden sei. — Des Verf. Versuche sprechen für keine dieser Annahmen.

Er erkältete den Nachturin mehrer gesunden Individuen 18 — 24 Stunden lang auf — 10° — 12° C, brachte die gefrorne und schnell gestossene Masse auf einen Trichter, um das flüssig Gebliebene zu sammeln. In allen Versuchen gab diese Flüssigkeit sowohl mit Salpetersäure als mit Oxalsäure sogleich krystallinische Niederschläge der bekannten Harnstoffverbindungen. Uebrigens ist ja auch bekannt, dass mancher kranke Urin schon ohne vorgängige Abdampfung bei gewöhnlicher Temperatur mit Salpetersäure einen krystallinischen Absatz giebt. Die Ansicht von Persoz scheint hierdurch widerlegt zu sein.

Man verdampfte Urin zur Syrupsconsistenz, verdünnte die Masse mit ihrem 5 — 6fachen Volumen gewöhnl. Weingeist, filtrirte, dampfte die alkoholische Lösung im Wasserbade zur Syrupsconsistenz ein, liess erkalten, dekantirte die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen, verdunstete zur

Trockne und behandelte den Rückstand mit kaltem Alkohol von 95°. Dabei blieb ein Gemenge von schwefels., phosphors., milchs. u. salzs. Salzen zurück, aus welchen kochender Alkohol von 45° ziemlich viel auszog. Das durch Abdampfen der Tinctur erhaltene honigdicke Extract verhielt sich folgendermassen: Es war rothgelb, in Alkohol sehr leicht löslich; auf Fliesspapier gelegt wurde es in zwei Theile getheilt, einen flüssigen, der sich in das Papier zog und, wie sich bei Behandlung des Papiers mit Alkohol ergab, namentlich aus freier Milchs., milchs. Ammoniak, Salmiak und Harnstoff bestand, und einen festen, nadelförmig und blättrig krystallinischen, welcher sich an der Luft nicht veränderte, in der Hitze, ohne sich zu schwärzen, Dämpfe von Salmiak und kohlens. Ammoniak entwickelte und einen Rückstand von salzs., schwefels., phosphors. und kohlens. Alkalisalzen hinterliess. Mit Aetzkali entwickelte derselbe Ammoniak. In Alkohol von 45° war er leicht löslich; die kochend gesättigte Lösung setzte beim Erkalten theils regelmässige cubische, theils unregelmässige Krystalle ab. Er löste sich auch sehr leicht in kaltem Wasser, die Lösung gab mit Salpeters. sogleich salpeters. Harnstoff, mit salpeters. Silber etwas Chlorsilber. Durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol gelang es endlich einerseits prismatische Krystalle von ganz reinem, ohne Rückstand flüchtigen, mit Aetzkali Ammoniak entwickelnden Harnstoff und kubische Krystalle der schon von Dumas bemerkten Verbindung von Harnstoff und Salmiak zu erhalten. — Diese Versuche klären sowohl über die Natur des sogenannten Chlorurils von Morin auf, welches nur ein Gemenge von Salmiak und Harnstoff ist, als sie zeigen auch, dass sich ohne Concurrenz von Alkalien und Säuren unmittelbar aus dem Harnextracte reiner Harnstoff darstellen lässt.

Der Verf. dickte Urin auf $\frac{7}{8}$ seines ursprünglichen Volumens ein, filtrirte die ausgeschiedenen Salze ab, liess die dunkelbraune Mutterlauge erkalten und versetzte sie mit Alkohol von 40°. Es schieden sich saure deliquescirende Krystalle ab, welche jedoch, auf einem Trichter mit Alkohol ausgewaschen, ihre Säure und ihre deliquescirende Eigenschaft verloren und nur ein Gemenge von schwefels. Alkalisalzen mit Spuren phosphors. und salzs. Salze hinterliessen. Aus den alkoholischen Waschflüss. liess sich freie Milchs. und Harnstoff darstellen.

Man verdampfte Urin zur Syrupsconsistenz, liess erkalten, filtrirte, schüttelte mit kohlens. Kalk, filtrirte wieder und dampfte ab. Der erhaltene salzartige Rückstand wurde mit ätherhaltigem Weingeist geschüttelt. Die Lösung wurde abgedampft. Kalter Alkohol von 45° zog daraus freie Milchs. (welche durch Behandlung des Extracts mii Fliesspapier abgeschieden werden konnte), Salmiak und Harnstoff aus, während ein milchs. Alkalisalz mit Spuren anderer Salze ungelöst blieb. — Diese Versuche scheinen Cap u. Henry's Annahme von milchs. Harnstoff zu widerlegen. *(A. de Ch. et de Ph. LXXIV. Mai* 1840. *p.* 90-99.)

Dumas Abhandlungen über die Typen. (Schluss.)

Wirkung des mit Kalk gemengten Aetzkali auf mehrere zusammengesetzte Aetherarten. Oxaläther zerlegt sich bei Erwärmung mit *chaux potassée* in Wasserstoff, Essigsäure und Kohlensäure. Dabei geht jedenfalls eine Zerlegung in Alkohol und Oxalsäure vorher. Essigäther wird unter Erhitzung absorbirt und liefert nur Wasserstoff und essigs. Kali. Benzoëäther giebt Wasserstoff, essigs. und benzoës. Kali. Jodwasserstoffäther- (Jodäthyl-) Dämpfe auf *chaux potassée* geleitet, werden in ölbildendes Gas und Jodkalium zersetzt. Der Verf. bemerkt dabei, dass dieser Aether durch Chlorgas unter Abscheidung von Jod in Chlorwasserstoffäther oder Chloräthyl übergeht. Chlorwasserstoffäther (Chloräthyl) wird ganz analog in ölbildendes Gas und Chlorkalium zerlegt. 1 Vol. Chloräthyldampf und 2 Vol. Ammoniakgas geben in der Wärme Salmiak, ölbildendes Gas und Ammoniaküberschuss ohne Kohleabsatz. Die Dämpfe des reinen Aethers werden ebenfalls von *chaux potassée* zerlegt, und zwar in Wasserstoff, Sumpfgas und kohlens. Kali ohne Spur von Essigsäure oder Ameisensäure. Destillirt man Aether mit saurem chroms. Kali und Schwefelsäure, so erhält man Essigsäure. — Holzäther zerfällt in reinen Wasserstoff und Ameisensäure. Essigsaurer Holzäther giebt Wasserstoff und ein Gemenge von essigs. und ameisens. Kali. Chlormethyl giebt Wasserstoff und Anfangs ameisens., später kohlens. Kali.

Wirkung des wasserfreien Baryts auf Alkohol. Leitet man Alkoholdämpfe über heissen Baryt, so erhält man ein Gasgemenge, welches ölbildendes Gas, Sumpfgas und freien Wasserstoff enthält und dem ersteres entzogen werden kann, wenn man das Gemenge mit seinem gleichen Vol. Chlor im Dunkeln stehen lässt; es bildet sich dann holländische Flüssigkeit. Das von letzterer getrennte und mit Kali gewaschene Gas giebt dann bei weiterer Behandlung mit Chlorgas im zerstreuten Lichte die Verbindung $C_2 Cl_8$, wie sie aus dem Sumpfgase entsteht, und lässt freien Wasserstoff, vielleicht auch etwas Kohlenoxyd übrig. Nach der eudiometrischen Analyse enthielt das entwickelte Gas im Mittel 178 Vol. Wasserstoff auf 115 Kohlenstoff. Der Rückstand der Reaction besteht aus Barythydrat und kohlens. Baryt. Man hat daher hier, wie es scheint, drei Processe zu unterscheiden: 1) Zerlegung des Alkohols in ölb. Gas und Wasser und Bildung von Barythydrat, welches dann 2) einen andern Theil Alkohol in Wasserstoff und essigs. Baryt zerlegt; 3) die Zerlegung des essigs. Baryts in Sumpfgas und kohlens. Baryt. Den Schluss dieser Abhandlung macht eine Tabelle, welche wir am besten in der Originalsprache wiedergeben und welche die Idee des Verf. von den organischen Typen sehr gut übersehen lässt:

	Ier TYPE MECANIQUE.		*IIe TYPE MECANIQUE.*			*IIIe TYPE MECANIQUE.*		
	Type alcool.	*Type acétique.*	*Type éther.*	*Type aldehyde.*	*Type acide.*	*Type oléfiant.*	*Type benzine.*	*Type acétone.*
Série carbonique	$C_4\ H_4\ O^2$	$C_4\ O_4$	$C_4\ H_2\ O$	$C_4\ O_2$	”	C_4	”	”
— *oxalique*	$C_4\ H_6\ O_2$	$C_4\ H_2\ O_4$	$C_4\ H_4\ O$	$C_4\ H_2\ O_2$	$C_4\ O_3$	$C_4\ H_2$	H_2	$C_2\ O$
— *formique*	$C_4\ H_8\ O_2$	$C_4\ H_4\ O_4$	$C_4\ H_6\ O$	$C_4\ H_4\ O_2$	$C_4\ H_2\ O_3$	$C_4\ H_4$	H_4	$C_2\ OH_2$
— *acétique*	$C_8\ H_{12}\ O_2$	$C_8\ H_8\ O_4$	$C_8\ H_{10}\ O$	$C_8\ H_8\ O_2$	$C_8\ H_6\ O_3$	$C_8\ H_8$	$C_4\ H_8$	$C_{16}\ OH_6$
— *butyrique*	$C_{16}\ H_{16}\ O_2$	$C_{16}\ H_{12}\ O_4$	$C_{16}\ H_{14}\ O$	$C_{16}\ H_{12}\ O_2$	$C_{16}\ H_{10}\ O_3$	$C_{16}\ H_{12}$	$C_{12}\ H_{12}$	$C_{14}\ OH_{10}$
— *lightique*	$C_{16}\ H_{20}\ O_2$	$C_{16}\ H_{16}\ O_4$	$C_{16}\ H_{18}\ O$	$C_{16}\ H_{16}\ O_2$	$C_{16}\ H_{14}\ O_3$	$C_{16}\ {}_{16}$	$C_{12}\ H_{16}$	$C_{14}\ OH_{14}$
— *phocénique*	$C_{20}\ H_{20}\ O_2$	$C_{20}\ H_{16}\ O_4$	$C_{20}\ H_{18}\ O$	$C_{20}\ H_{16}\ O_2$	$C_{20}\ H_{14}\ O_3$	$C_{20}\ H_{16}$	$C_{16}\ H_{16}$	$C_{18}\ OH_{14}$
— *fusélique*	$C_{20}\ H_{24}\ O_2$	$C_{20}\ H_{20}\ O_4$	$C_{20}\ H_{22}\ O$	$C_{20}\ H_{20}\ O_2$	$C_{20}\ H_{18}\ O_3$	$C_{20}\ H_{20}$	$C_{16}\ H_{20}$	$C_{18}\ OH_{18}$
—	$C_{24}\ H_{20}\ O_2$	$C_{24}\ H_{16}\ O_4$	$C_{24}\ H_{18}\ O$	$C_{24}\ H_{16}\ O_2$	$C_{24}\ H_{16}\ O_3$	$C_{24}\ H_{16}$	$C_{20}\ H_{16}$	$C_{22}\ OH_{14}$
— *caproïque*	$C_{24}\ H_{24}\ O_2$	$C_{24}\ H_{20}\ O_4$	$C_{24}\ H_{22}\ O$	$C_{24}\ H_{20}\ O_2$	$C_{24}\ H_{18}\ O_3$	$C_{24}\ H_{20}$	$C_{20}\ H_{20}$	$C_{22}\ OH_{18}$
— *benzoïque*	$C_{28}\ H_{16}\ O_2$	$C_{28}\ H_{12}\ O_4$	$C_{28}\ H_{14}\ O$	$C_{28}\ H_{12}\ O_2$	$C_{28}\ H_{10}\ O_3$	$C_{28}\ H_{12}$	$C_{24}\ H_{12}$	$C_{26}\ OH_{10}$
— *cinnamique*	$C_{36}\ H_{20}\ O_2$	$C_{36}\ H_{16}\ O_4$	$C_{36}\ H_{18}\ O$	$C_{36}\ H_{16}\ O_2$	$C_{36}\ H_{14}\ O_3$	$C_{36}\ H_{16}$	$C_{32}\ H_{16}$	$C_{34}\ OH_{14}$
— *naphtalique*	$C_{40}\ H_{20}\ O_2$	$C_{40}\ H_{16}\ O_4$	$C_{40}\ H_{18}\ O$	$C_{40}\ H_{16}\ O_2$	$C_{40}\ H_{14}\ O_3$	$C_{40}\ H_{16}$	$C_{36}\ H_{16}$	$C_{38}\ OH_{14}$
— *camphorique*	$C_{40}\ H_{32}\ O_2$	$C_{40}\ H_{28}\ O_4$	$C_{40}\ H_{30}\ O$	$C_{40}\ H_{28}\ O_2$	$C_{40}\ H_{26}\ O_3$	$C_{40}\ H_{28}$	$C_{36}\ H_{28}$	$C_{38}\ OH_{26}$
— *thérébique*	$C_{40}\ H_{36}\ O_2$	$C_{40}\ H_{32}\ O_4$	$C_{40}\ H_{34}\ O$	$C_{40}\ H_{32}\ O_2$	$C_{40}\ H_{30}\ O_3$	$C_{40}\ H_{32}$	$C_{36}\ H_{32}$	$C_{38}\ OH_{30}$
— *pipéritique*	$C_{40}\ H_{40}\ O_2$	$C_{40}\ H_{36}\ O_4$	$C_{40}\ H_{38}\ O$	$C_{40}\ H_{36}\ O_2$	$C_{40}\ H_{34}\ O_3$	$C_{40}\ H_{36}$	$C_{36}\ H_{36}$	$C_{38}\ OH_{32}$
— *cétique*	$C_{64}\ H_{68}\ O_2$	$C_{64}\ H_{64}\ O_4$	$C_{64}\ H_{66}\ O$	$C_{64}\ H_{64}\ O_2$	$C_{64}\ H_{62}\ O_4$	$C_{64}\ H_{64}$	$C_{60}\ H_{64}$	$C_{62}\ OH_{62}$
— *cédrique*	$C_{64}\ H_{52}\ O_2$	$C_{64}\ H_{48}\ O_4$	$C_{64}\ H_{50}\ O$	$C_{64}\ H_{48}\ O_2$	$C_{64}\ H_{46}\ O_3$	$C_{64}\ H_{48}$	$C_{60}\ H_{48}$	$C_{62}\ OH_{49}$

(*Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII. Févr.* 1839. *p.* 113 — 166.)

Die dritte, dem Verf. mit PÉLIGOT gemeinschaftliche Abhandlung verbreitet sich über die bereits vor einigen Jahren schon vorläufig erwähnten Verbindungen der Kohlensäure und des Schwefelkohlenstoffs mit Aether und Holzäther. Bekanntlich hat man den Zucker öfters als kohlensauren Aether dargestellt, aber die genauern Untersuchungen über die neutralen und sauren Salze des Aethers haben gezeigt, dass er weder als neutraler kohlensaurer Aether, noch als Aetherkohlensäure betrachtet werden kann, denn er hat die Zusammensetzung wie Aetherkohlensäure *minus* 1 Aeq. Wasser. Es ist daher nicht wunderbar, dass weder ETTLINGS Kohlensäureäther, noch die sogleich zu beschreibende Aetherkohlensäure dem Zucker ähnlich sind.

Aetherkohlensäure. Behandelt man eine alkoholische Lösung von geglühtem Kalihydrat mit Kohlensäure unter sorgfältiger Vermeidung jeder Erhitzung, so bildet sich ein reichlicher krystallinischer Absatz von kohlens. Kali, doppeltkohlens. Kali und ätherkohlens. Kali. Man befreit ihn erst durch Aether von freiem Kali, zieht dann durch absoluten Alkohol das ätherkohlensaure Kali aus und schlägt es durch Aether wieder nieder. Es bildet perlmutterglänzende Blättchen, die man schnell trocknen muss; es ist brennbar und geht in Berührung mit Wasser in Alkohol und doppeltkohlensaures Kali über; in der Hitze zersetzt es sich in brennbares Gas, etwas Aether, kohlensaures Kali und Kohle. Es besteht aus:

C	23,33	23,40	5 =	382,60	23,76
H	3,92	4,04	10 =	62,50	3,88
O	19,28	19,09	3 =	300,00	18,63
KO,CO_2	53,47	53,47	1 =	865,24	53,73
	100,00	100,00		1610,34	100,00

also $C_4\ H_{10}\ O,\ CO_2 + KO,\ CO_2$. — Man erhält dieses Salz auch, wenn man feste Kohlensäure in alkoholische Kalilösung wirft. — Da sich das Salz in Wasser sowohl als wässrigem Alkohol schnell in das ihm sehr ähnliche doppeltkohlensaure Kali und Alkohol zersetzt, muss man sich allemal durch die Analyse von seiner Reinheit überzeugen. Das auf diese Art entstehende doppeltkohlensaure Kali enthält übrigens 1 Aequiv. Wasser = $KO,\ CO_2 + HO,\ CO_2$.

Holzätherkohlensäure. Man erhält das Barytsalz dieser Säure sehr leicht durch Behandlung einer Auflösung von Baryt in Holzgeist mit trockner Kohlensäure. Es ist in Alkohol und Holzgeist unlöslich, aber in kaltem Wasser löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich aber bald, besonders in der Wärme, und lässt kohlensaures Baryt fallen, während sich Kohlensäure entwickelt und Holzgeist bildet. In der Hitze giebt das Salz brenn-

bare Gase, Kohlensäure, kohlens. Baryt und etwas ätherartige Flüssigkeit. Es besteht aus:

C	12,5	3 =	229,56	12,7
H	2,2	6 =	37,50	2,0
O	17,1	3 =	300,00	16,6
KO,CO_2	68,2	1 =	1232,26	68,7
	100,0		1799,32	100,0

Kohlenschwefelsaurer Holzäther. Wenn man eine Auflösung von Kali in Holzgeist mit Schwefelkohlenstoff versetzt, so bildet sich ein in seidenartigen Nadeln krystallisirendes Kalisalz, welches enthält:

C	16,54	4 =	306,08	16,65
H	2,37	6 =	37,50	2,04
S		4 =	804,64	43,77
O		1 =	100,00	5,45
KO	31,42	1 =	589,90	32,09
			1838,12	100,00

Durch ein Bleisalz zersetzt liefert dasselbe ein Bleisalz von folgender Zusammensetzung:

C	10,92	4 =	306,08	11,58
H	1,50	6 =	37,50	1,42
S		4 =	804,64	30,44
O		1 =	100,00	3,78
PbO	53,30	1 =	1394,50	52,78
			2642,72	100,00

Die Salze sind also ganz den xanthogensauren analog = $MO, CS_2 + C_2 H_6 O, CS_2$.

Nach der Ansicht des Verf. gehören nun die Holzätherkohlensäure und die zuletzt beschriebene Verbindung zu demselben Typus, wie Alkohol, Mercaptan, Aldehydammoniak, Essigsäure, Chloressigsäure, weil sie sich in zwei äquivalente Gruppen zerlegen lassen. Der Verf. giebt davon folgendes Bild:

$C_2 H_8$	+ $C_2 H_8$		Sumpfgas
$C_2 H_8$	+ $C_2 H_6 O$		
$C_2 H_8$	+ $C_2 H_4 O_2$		Alkohol
$C_2 H_8$	+ $C_2 H_4 S_2$		Mercaptan
$C_2 H_8$	+ $C_2 H_2 O_3$		
$C_2 H_8$	+ $C_2 H_2 O_2$	Ad	Aldehydammoniak
$C_2 H_8$	+ $C_2 O_4$		Essigsäurehydrat
$C_2 H_2 Cl_6$	+ $C_2 O_4$		Chloressigsäure
$C_2 H_6 O$	+ $C_2 O_4$		Holzätherkohlensäure

$C_2 H_6 O + C_2 S_4$ Methylenmercaptan
$C_2 H_4 O_2 + C_2 O_4$
$C_2 H_2 O_3 + C_2 O_4$
$C_2 O_4 + C_2 O_4$ Kohlensäure.

(Ann. de Ch. et de Phys. LXXIV. Mai 1840. *p.* 5—17.)

Ueber die specifische Wärme der einfachen Körper, von Regnault.

Die vorliegende Abhandlung enthält genaue, nach der Vermischungsmethode ausgeführte Versuche über die specifische Wärme fast aller Elemente, wodurch manche der früher dem Dulong'schen Gesetze entgegenstehenden Anomalien gehoben werden und sich das mittlere Produkt aus Atomgewicht und spec. Wärme = 38,5 — 43,0 ergiebt. Indem wir die Würdigung der übrigen Methoden zu Bestimmung der specifischen Wärme, so wie die Details der einzelnen Versuche, als nur dem Physiker interessant, hier übergehen, die Beschreibung des vom Verf. angewendeten Verfahrens und seines Apparates aber für die nächste Kupfertafel aufsparen, vereinigen wir hier die für die theoretische Chemie interessanten mittleren Resultate aus den Versuchen Regnaults mit den frühern Bestimmungen von Dulong u. Pétit und Avogadro, so wie den Atomgewichten und den Produkten aus Atomgewicht und spec. Wärme in folgender Tabelle:

Im Allgemeinen ist vorauszuschicken, dass die Bestimmungen Regnaults für Kobalt, Gold, Tellur, Schwefel, Phosphor und Jod von den früheren hinreichend abweichen, um die Anomalien verschwinden zu lassen; dass die neue Bestimmung für Wismuth nur bei Beibehaltung des früheren Atomgewichts in das Dulong'sche Gesetz passt, eben so die ganz neue für Uran nur bei vierfacher Verkleinerung des gewöhnlichen Atomgewichts. Die bestätigte spec. Wärme für Silber passt nur bei Halbirung des Atomgewichts, wie sie bekanntlich schon aus vom Isomorphismus hergeleiteten Gründen empfohlen worden ist. Die Zahl für Kohle würde eine Verdoppelung des Atomgewichts erheischen. Die andern Bestimmungen passen alle ins Dulong'sche Gesetz, wenn man die Abweichungen von 36,873 — 45,034 noch als innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler fallend annimmt. Ganz neu bestimmt ist die spec. Wärme für Cadmium, Selen, Uran, Wolfram, Palladium, Molybdän, Iridium, Mangan.

Name des Stoffs.	*a.* Sp. Wärme Mittel von 2—8 Beobachtung.	*b.* Spec. Wärme nach älteren Autoren.	*c.* Atomgew. nach Berzelius.	*d.* Corrigirtes Atomgew. nach Regnault.	*a d.*
Wasser	1,0080				
Eisen	0,11379	0,1100 D. P.	339,21	339,21	38,597
Zink	0,09555	0,0927 D. P.	403,23	403,23	38,526
Kupfer	0,09515	0,0949 D. P.	395,70	395,70	37,849
Cadmium	0,05669		696,77	696,77	39,502
Silber	0,05701	0,0557 D. P.	1351,61	675,80	38,527
Arsen	0,08140	0,081 Avog.	470,04	470,04	38,261
Blei	0,03140	0,0293 D. P.	1294,50	1294,50	40,647
Wismuth	0,03084	0,0288 D. P.	886,92	1330,37	45,034
Antimon	0,05077	0,0507 D. P.	806,45	806,45	40,944
Zinn	0,05623	0,0514 D. P.	735,29	735,29	41,345
Nickel (aus dem Oxalat)	0,10863	0,1035 D. P.	369,68	369,68	40,160
Kobalt, desgl.	0,10696	0,1498 D. P.	368,99	368,99	39,468
Gewalztes Platin	0,03243	0,0314 D. P.	1233,50	1233,50	39,993
Palladium	0,05927		665,90	665,90	39,468
Gold	0,03244	0,0298 D. P.	1243,01	1243,01	40,328
Schwefel	0,20259	0,1880 D. P.	201,17	201,17	40,754
Selen	0,0837		494,58	494,58	41,403
Tellur	0,05155	0,0912 D. P.	801,76	801,76	41,549
Jod	0,05412	0,089 Avog.	789,75	789,75	42,703
Uran	0,06190		2711,36	677,84	41,960
Wolfram	0,03636		1183,00	1183,00	43,002
Molybdän	0,07218		598,52	598,52	43,163
Kohle	0,24111	0,25 Avog.	76,44	152,88	36.873
Phosphor v. 10-30°	0,1887	0,385 Avog.	196,14	196,14	37,024
Quecksilber	0,03332	0,0330 D. P.	1265,22	1265,22	42,149
Kohlehaltiges Nickel	0,11192				
desgl. Kobalt	0,11712				
Stahl	0,11848				
Feineisen	0,12728				
Gusseisen	0,12983				
Unreines Iridium	0,3683		1233,50	1233,50	45,428
Kohlehaltig. Mangan	0,14411		345,89	345,89	49,848

Der Verf. ist überzeugt, dass die Zahlen der letzten Columne noch viel geringere Abweichungen zeigen würden, wenn man mehrere Fehlerquellen vermindern könnte. Dahin gehört zuerst die Unmöglichkeit, die spec. Wärme aller Körper bei einer und derselben Temperatur zu bestimmen, während doch bekannt ist, dass die spec. Wärme sich mit der Temperatur verändert; ferner die Veränderlichkeit der spec. Wärme mancher Körper mit dem Dichtigkeitszustande; so vermindert sich z. B. die spec. Wärme des weichen Kupfers durch Hämmern von 0,09501 bis 0,09332, sie erreicht aber durch Ausglühen wieder ihre frühere Höhe; Blei und Zinn veränderten ihre spec. Wärme durch Schlagen nicht. Endlich ist es sehr wahrscheinlich, dass alle vor dem Schmelzen erweichende Körper noch vor dem Flüssigwerden einen Theil der Flüssigkeitswärme enthalten; diese, so wie die bei allen Körpern zu ihrer Ausdehnung verwendete Wärme (*chaleur latente de dilatation* nennt sie der Verf.), welche bei den Gasen am grössten ist, addirt sich zur specifischen Wärme und erzeugt zu grosse Resultate. (*Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII. Janv.* 1839. *p.* 5—72.)

Ueber die Ulminsäure (*acide ulmique*), von Péligot.

Die Rede ist hier von dem Braconnot'schen Ulmin, welches aus Holzfaser durch Alkalien entsteht. Peligot hatte früher schon gezeigt, dass die durch Einwirkung der Alkalien auf Stärkezucker entstehende braune Substanz mehr Kohlenstoff enthalte, als das Ulmin. Indessen war eine nähere Untersuchung der durch Einwirkung von Säuren, Alkalien und durch Gährung aus gewissen organischen Stoffen entstehenden ulminähnlichen Stoffe noch Bedürfniss.

Braconnot bereitet sein künstliches Ulmin bekanntlich, indem er gleiche Theile befeuchteter Sägespäne und Kalihydrat unter stetem Umrühren in einem Silbertiegel (noch besser in einer geräumigen silbernen oder gusseisernen Schale, Péligot) erhitzt, sobald die Masse weich wird und sich aufbläht, dieselbe vom Feuer nimmt, in Wasser schüttet und die braune Lösung durch eine Säure fällt. Das Ulmin fällt in braunen, in W. nur wenig löslichen Flocken nieder; getrocknet ist es schwarz und glänzend, leicht löslich in Alkohol und in Alkalien, welche es vollständig neutralisirt. Dabei bildet sich neben Ulmin nur Wasser. Nach Boullay ist dieses Ulmin $= C_{30} H_{30} O_{15}$. Später schien aus Chevreuls Versuchen hervorzugehn, dass der Einfluss der Luft bei der Ulminbildung wesentlich sei.

Der Verf. bereitete sich künstliches Ulmin aus reinen, durch Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien erschöpften Sägespänen. Er fand, dass das

durch Säuren gefällte Ulmin bei verschiedenen Operationen verschiedene Färbungen, von gelblichgrau bis schwarz zeigte. Dabei hat jedoch die Dauer des Lufteinflusses keinen Einfluss, sondern der Unterschied hängt lediglich von der mehr oder minder hohen Temperatur beim Zusammenschmelzen ab. Erhitzt man das Gemenge von Kali und Sägespänen nur gelinde unter stetem Umrühren und bricht sogleich ab, wenn die Masse weich zu werden beginnt, so erhält man ein fast ungefärbtes Produkt, welches in siedendem Wasser schmilzt. Noch leichter gelingt die Darstellung dieser Substanz, wenn man die Menge des Aetzkali auf die Hälfte verringert. — Das schwärzeste Produkt wird im Gegentheile bei starker und anhaltender Erhitzung gewonnen. Weniger tief gefärbte Produkte werden bei wiederholter Behandlung mit Aetzkali völlig schwarz. Das schwärzeste, bei 120° im Vacuo getrocknete Produkt besteht aus:

C	72,3	71,5	72,1	72,1	72,3	72,0	27 = 2066,0	72,3
H	6,2	6,1	5,8	6,3	6,0	6,4	28 = 174,7	6,1
O	21,5	22,5	22,1	22,6	21,7	21,6	6 = 600,0	22,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	2840,7	100,0

Diese Resultate weichen sehr von den Boullay'schen ab und widerlegen die von Braconnot aufgestellte Bildungstheorie. Die Differenzen rühren besonders von der Unmöglichkeit her, das Ulmin in den zu Boullay's Zeiten bekannten Apparaten vollständig zu verbrennen. Vielleicht hat der Verf. auch Gemenge des hellsten und dunkelsten Produkts untersucht. Das hellste Produkt besteht aus:

C	65,8	67,6
H	6,3	6,2
O	28,9	26,2
	100,0	100,0

Nach obigem Verfahren erhält man übrigens aus den verschiedensten Holzarten stets dasselbe schwarze Ulmin. — Durch Fällung des ulmins. Ammoniaks mit salpeters. Silber erhält man ein Salz, welches im Glühen 31,3 — 31,5 p. c. Silber hinterlässt. Die Rechnung nach $C_{27} H_{28} O_6$, AgO giebt 31,6. — Das direct bereitete, bei 120° getrocknete ulminsaure Kali enthält 16,8 p. c. Kali; die Rechnung fordert 17,1. — Die Unlöslichkeit der Ulminsäure in Wasser und ihre schwach sauren Eigenschaften machen die Darstellung bestimmter Salze schwierig. Mit Metalloxyden bildet sie, wie Farbstoffe, eine Art Lacke; auch die in Wasser löslichen alkalischen Salze sind in salzhaltigem Wasser unlöslich.

Bewirkt man die Bildung des ulminsauren Kalis in Gefässen, welche die Aufsammlung der entwickelten Gase gestatten, so bemerkt man, dass das ulminsaure Kali ohne allen Luftzutritt, unter Entwicklung von Wasser-

stoffgas und Holzgeist und Bildung öliger Produkte entsteht. — Destillirt man die von dem gelben unlöslichen Körper, der sich von der Ulminsäure bildet, getrennte Flüss. mit Schwefelsäure, so erhält man Ameisensäure; bei weiter vorgeschrittenem Processe hat sich oxalsaures, selbst kohlensaures Kali gebildet. Das Wasserstoffgas rührt offenbar von der Verwandlung der ursprünglich gebildeten Ameisensäure in Oxalsäure und Kohlensäure her. — Bedenkt man, dass das Ulmin nach obiger Analyse Wasserstoffüberschuss enthält, so muss in der That bei seiner Bildung aus Holzfaser andererseits ein Körper mit Sauerstoffüberschuss entstehen; dieser ist die Ameisensäure.

Der von Malaguti aus Zucker durch verdünnte Säure erhaltene Körper, welcher wie das Ulmin Boullays zusammengesetzt sein soll, ist gar kein Ulmin, denn er ist in Alkohol unlöslich. Malaguti ist mit einer neuen Untersuchung desselben beschäftigt. *(Annal. de Ch. et de Phys. LXXIII. Févr.* 1840. *p.* 203—222.)

Analyse der drei Phosphorsäurehydrate, von Peligot.

Obgleich die Existenz dreier Phosphorsäurehydrate durch die verschiedenen Reactionen der Phosphorsäure und der Phosphate sehr wahrscheinlich ist, so kann sie doch noch nicht als evident erwiesen betrachtet werden; es ist nicht nur die Phosphorsäure, mit 3 und mit 2 Aeq. Wasser verbunden, bisher nicht isolirt worden, sondern auch die mit 1 Aeq. verbundene Säure, welche durch die glasige Phosphorsäure dargestellt werden muss, scheint noch nicht im Zustande der Reinheit untersucht worden zu sein, denn Dulong hat gefunden, dass darin 100 Theile der wasserfreien Säure mit 20,6 Th. Wasser verbunden waren, während H. Rose in der glasigen Säure 100 Th. der wasserfreien nur mit 10,42 aq. verbunden fand. Die Theorie erfordert auf 100 Th. wasserfreie Säure 12,61 Th. Wasser.

Man weiss, dass die glasartige Phosphorsäure unter günstigen Umständen sehr langsam und bei niedriger Temperatur Wasser aus der Luft anziehen kann, und dass dann ein Zeitpunkt eintritt, wo sich in der syrupartigen Flüssigkeit grosse Krystalle bilden, welche durch den Einfluss der höhern Temperatur wieder verschwinden, und auch, wenn sie mehr Wasser aus der Luft absorbiren. Der Verf. hat vor Kurzem bemerkt, dass sich in einer Flasche, in welcher Phosphorsäure seit mehrern Jahren aufbewahrt worden war, sehr schöne und bestimmte krystallinische Massen ausgeschieden hatten. Um dieselben in einem trocknen, zu Analysen geeigneten Zustande zu erhalten, legte er die abgetropften Krystalle auf nicht glasirte Porcellanplatten und brachte sie in den luftleeren Raum. Die ausserordentliche Porosität, verbun-

den mit der Unveränderlichkeit dieser Substanz, ist sehr geeignet, den Rest der Feuchtigkeit zu absorbiren, welcher den Krystallen noch anhängt.

Da diese Säure durch Zersetzung des phosphorsauren Ammoniaks durch die Hitze dargestellt worden war, glaubte man zuerst nachweisen zu müssen, dass sie nichts Anderes enthielt als Phosphorsäure und Wasser. Die Bestimmung des darin enthaltenen Wassers wurde auf die gewöhnliche Weise ausgeführt, nämlich durch Erhitzen der Krystalle mit einer geringen Menge Bleioxyd. Man wägt in einem zuvor tarirten (bedeckten) Platintiegel sehr schnell eine gewisse Menge Phosphorsäure, mischt sie mit dem fünf- oder sechsfachen Gewichte von trocknem Bleioxyd und glüht den Tiegel bis zur Rothglühhitze, wodurch man ein geschmolzenes Bleiphosphat erhält. Der Gewichtsverlust zeigt die Menge des in der Säure enthaltenen Wassers an.

Die eine der Flaschen, in welchen die Krystalle sich gebildet hatten, zeigte zwei von einander sehr verschiedene Lagen von Krystallen; die eine derselben nahm den untern Theil des Gefässes ein und war von dem obern durch eine ziemlich dicke Schicht einer syrupartigen Säure getrennt, deren Dichtigkeit 1,7 betrug. Man kann diese Erscheinung auf zweierlei Weise erklären; es ist möglich, dass die Säure anfangs genau die Menge Wasser absorbirt oder erhalten habe, welche nothwendig ist, um durch eine Temperaturerniedrigung die Trennung beider Hydrate zu gleicher Zeit durch Theilung der Wassermenge herbeiführen zu können. Es ist auch möglich, dass beide Hydrate zu verschiedener Zeit gebildet worden seien; vielleicht war die Schicht, welche sich am Boden befand, zuerst gebildet, und die, welche über der syrupartigen Flüssigkeit schwamm, später, durch sehr langsame Wasseranziehung aus der atmospärischen Luft. Die oberen Krystalle sind durchsichtig, hart, zerbrechlich und erinnern durch ihre Form an den Candiszucker; die untere Krystallisation ist verwirrt, undurchsichtig und ähnelt dem Honigzucker.

Der Verf. schnitt die Flasche in der Mitte entzwei, nahm die beiden Krystallschichten ab und trocknete sie auf die angegebene Weise. Die oberen Krystalle enthielten nach zwei Versuchen 28,4 p. c. Wasser. Das Hydrat $P_2\ O_5$, $3\ H_2\ O$ verlangt 27,4.

Die Eigenschaften der Säure sind dieselben, welche Graham diesem Hydrate schon im voraus beigelegt hat. Löst man sie in Wasser und sättigt sie durch ein Alkali, so erhält man mit salpetersaurem Silberoxyd einen reinen gelben Niederschlag, also ein dreibasisches Silberphosphat.

Die Krystalle auf dem Boden der Flasche enthielten nach drei Versuchen 22,2 — 23,2 — 23,7 p. c. Wasser. Die Formel $P_2\ O_5$, $2\ H_2\ O$ fordert 20,1. Nimmt man eine Verbindung an, in welcher der Sauerstoff des Wassers halb so viel beträgt als der der Säure, also $P_2\ O_5 + 2\frac{1}{2}\ H_2\ O$,

so würde man 23,7 Wasser in 100 Theilen erhalten. Obgleich diese Formel besser mit den Versuchen übereinstimmt, so ist doch $P_2 O_5$, $2 H_2 O$ wahrscheinlicher, namentlich zufolge der Eigenschaften, welche die Krystalle besitzen.

Sie fällen, in Wasser gelöst, das neutrale salpetersaure Silberoxyd unmittelbar weiss. Dies ist, wie man weiss, eine Eigenschaft der zweibasischen Phosphate. Sättigt man die Flüssigkeit nach und nach mit Ammoniak, so zeigt der neue Niederschlag eine schwach gelbliche Färbung, welche jedoch stark genug ist, um annehmen zu können, dass die Krystalle noch etwas Mutterlauge, aus der sie sich bildeten, oder eine geringe Quantität der festen Säure, mit 3 Aeq. Wasser, eingemischt enthielten.

Auch ist zu bemerken, dass die ungemein grosse Begierde dieser Verbindungen, Wasser anzuziehen, in der Analyse vielmehr einen Wasserüberschuss als einen Wasserverlust rechtfertigt.

Man sieht aus dem Vorstehenden, dass die Existenz zweier krystallisirter Hydrate der Phosphorsäure sehr wahrscheinlich ist, nämlich von $P_2 O_5$, $3 H_2 O$ und $P_2 O_5$, $2 H_2 O$. Was das dritte Hydrat betrifft, so weiss man, dass es sich durch Glühen dieser beiden oder des phosphorsauren Ammoniaks bildet. Indessen, da die Analysen von Dulong und H. Rose durchaus nicht übereinstimmen, so erschien es passend, auch eine Analyse der glasigen Phosphorsäure anzustellen. Die Säure war sorgfältig in Platingefässen bereitet; die beiden ersten Analysen waren mit solcher angestellt, welche aus Phosphor und Salpetersäure bereitet war, die beiden letzten mit Säure, welche sich durch lebhaftes Verbrennen des Phosphors in der Luft gebildet, darauf Wasser angezogen hatte und mit etwas Salpetersäure geglüht worden war. Man erhielt 12,4 — 12,3 — 13,1 — 12,4 p. c. Wasser.

Die Formel $P_2 O_5$, $H_2 O$ erfordert 11,2 Wasser auf 100 Theile. Wahrscheinlich hatte die Säure während des Wägens Wasser angezogen. (*Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII. Mars* 1840. *p.* 286 — 295.)

Analyse der Schwefelwässer mittels Jod nach A. du Pasquier.

Bei der Untersuchung der Wässer von Allevard bemerkte der Verf., dass sowohl der freie, als auch der gebundene Schwefelwasserstoff durch eine alkoholische Jodtinctur vollständig und augenblicklich zersetzt werde und dass man auf eine eben so leichte wie genaue Weise den Punkt bestimmen könne, wo aller Schwefelwasserstoff zersetzt ist, oder wo das Jod sich nicht mehr verbindet. Er schloss daraus, dass man bei Anwendung einer Jodtinctur von bekannter Zusammensetzung durch die Menge des verbrauchten

Jods, um ein Litre Schwefelwasser zu sättigen, die Quantität des freien und gebundenen Schwefelwasserstoffes darin bestimmen könne, und fand ein Verfahren auf, wodurch sich mit Hülfe eines Instruments, welches er Sulfhydrometer nennt, und ohne Anwendung einer Wage die Menge des verwendeten Jods bestimmen lässt.

Das Insrument besteht aus einer graduirten Röhre, welche die Jodtinctur durch das eine, in eine Capillarröhre ausgezogene Ende herausfliessen lässt. Die andere Oeffnung wird durch einen eingeriebenen Stöpsel verschlossen. Die Röhre wird mit der Tinctur bis 0° angefüllt; wenn man den Stöpsel lüftet, so läuft die Flüssigkeit Tropfen für Tropfen heraus.

Um das Instrument zu brauchen, giesst man eine bestimmte Quantität des Wassers in eine Porcellanschale und fügt einige Tropfen einer klaren Stärkeauflösung hinzu. Unter stetem Umrühren lässt man die Jodauflösung Tropfen für Tropfen in die Flüssigkeit fallen. Das Jod zersetzt bei grosser Verdünnung der Auflösung unter Schwefelabsatz augenblicklich den Schwefelwasserstoff, dieser sei frei oder gebunden; ist aller Schwefelwasserstoff zerlegt, so färbt die geringste Spur des überschüssig hinzugesetzten Jods die Stärke schön blau. Man beobachtet, wie viele Grade der Tinctur dazu erforderlich waren, um den Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Die Tinctur ist so angefertigt worden, dass jeder Grad 1 Centigramme Jod enthält. Nach einer Tabelle kann man daraus sehr leicht die Menge des zersetzten Schwefelwasserstoffes berechnen.

Diese unmittelbare Methode giebt so genaue Resultate und ist so leicht auszuführen, dass auch Jemand, der nicht in chemischen Operationen geübt ist, 15 — 20 Versuche in einer Stunde anstellen kann. *(Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII. Mars* 1840. *p.* 310—315.)

Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf wasserfreie Kamphersäure, von Ph. Walter.

Wirft man in eine mit rauchender Nordhäuser Schwefelsäure gefüllte Porzellanschale in kleinen Parthien fein gepulverte wasserfreie Kamphersäure, so wird letztere unter Entwicklung von schwefliger Säure (welche schon in der Nordh. Schwefelsäure vorhanden ist) aufgelöst, ohne dass sich jedoch bei gehöriger Vorsicht die Flüssigkeit färbt. Man fährt mit dem Eintragen der Kamphersäure fort, bis die Schwefelsäure nichts mehr auflösen will. Wasser fällt dann die Kamphersäure unverändert wieder aus. Erwärmt man aber die Auflösung im Wasserbade, so tritt eine sehr stürmische Entwicklung von Kohlenoxydgas ein, ohne eine Spur von Kohlensäure oder schwefliger S.

Dabei wird die Flüssigkeit braun. Nach beendigter Reaction trägt man das Produkt allmälig in Wasser, worin es sich klar mit grünbrauner Farbe auflöst; nur zuweilen setzt sich etwas unzersetzte Kamphersäure ab. — Sättigt man die saure Lösung mit Hülfe gelinder Wärme mit kohlens. Baryt und filtrirt den schwefels. Baryt ab, so erhält man eine kaum sauer reagirende Flüssigkeit, deren Abdampfungsrückstand beim Glühen auf dem Platinblech ein Gemenge von schwefels. Baryt und Schwefelbaryum hinterlässt. Sie enthält also ein organisches, schwefelhaltiges Barytsalz. Dieses Salz kann nicht krysallisirt erhalten werden, auch kann man die Lösung nur im Vacuo ohne Zersetzung und Abscheidung von schwefels. Baryt abdampfen. Man erhält das Salz dann als amorphe, weisse oder gelbliche, in Wasser und Alkohol lösliche Masse. Das mit etwas Schwefelsäure und Alkohol befeuchtete Salz hinterliess beim Glühen (und nach wiederholter Behandlung des Rückstands mit etwas Schwefels. und Salpeters.) 60,0 — 60,6 p. c. schwefels. Baryt. Die Verbrennung wurde, da sie mit Kupferoxyd nur schlecht vor sich ging, mit chroms. Bleioxyd ausgeführt. Sie gab folgende Resultate:

C	27,18	28,01	9 =	687,9	28,1
H	3,74	3,70	14 =	87,3	3,5
O			2 =	200,0	8,5
SO_3	60,60	60,60	1 =	501,1	59,9
BO			1 =	956,8	
				2433,1	100,0

Die Formel der wasserfreien Kamphersäure fand der Verf. ganz wie Malaguti und Laurent = $C_{10} H_{14} O_3$. Bei Einwirkung der Schwefelsäure entweicht also 1 Aeq. O aus der Schwefelsäure mit 1 Aeq. C aus der Kamphersäure als Kohlenoxyd, und statt des verlornen Kohlenstoffäquivalents tritt mit dem Reste der Kamphersäure ein Aeq. schweflige Säure zu einer neuen Säure zusammen = $C_9 H_{14} O_3 (SO_2)$, deren Sättigungscapacität dieselbe bleibt, wie die der Kamphersäure. Es tritt hier der ausserordentliche Fall einer Substitution des Kohlenstoffs und zwar durch schweflige Säure ein.

Das Bleisalz der neuen Säure wird gerade so dargestellt, wie das Barytsalz. Es ist ebenfalls unkrystallisirbar und wird im Vacuo als gelbe, amorphe Masse erhalten. Dasselbe besteht aus:

C	23,5	22,1	9	23,9
H	3,4	2,9	14	3,0
O			2	
SO_3	65,9	67,0	1	66,3
PbO			1	

Das Kalisalz wurde dargestellt, indem man das Bleisalz durch Schwefelwasserstoffgas zersetzte, die Flüssigkeit filtrirte, gelind erwärmte, mit Aetzkali sättigte und im Vacuo abdampfte. Es bildet eine krystallinische Masse, deren Analyse folgende Resultate gab:

C	31,31	9	33,3
H	4,19	14	4,2
O		2	
SO_3	52,8	1	52,7
Ka O		1	

Das eben so bereitete, nicht krystallisirbare, in Alkohol und Wasser lösliche Kalksalz bestand aus:

C	34,6	9	37,5
H	5,0	14	4,8
O		2	
SO_3	46,6	1	46,7
Ca O		1	

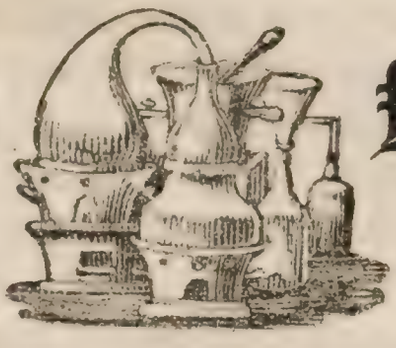
Die freie Säure wird dargestellt durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit im Vacuo. Sie krystallisirt beim Abdampfen, kann aber nicht ganz trocken erhalten werden. Dieser Umstand verhinderte eine Analyse derselben. *(Ann. de Ch. et de Phys. LXXIV. Mai* 1840. *p.* 38—52.)

Kleinere Mittheilungen.

Grüner, ölartiger Körper aus chromsaurem Kali. Wenn Weingeist zu 32 Grad Richter mit Schwefelsäure erhitzt wird und man giesst diese Masse in eine concentrirte Lösung von chromsaurem Kali, so erzeugt sich eine dunkelgrüne ölartige Masse (welcher jedoch keine wirkliche Oelbildung zu Grunde liegt), die in Weingeist unlöslich, in Wasser aber löslich ist. Die Masse, mit Oelfirniss gemischt, eignet sich nach Leykauf vortrefflich zum Ueberziehen des Holzes, der Steine etc. und giebt den Firnissen eine herrliche dunkelgrüne Farbe. Desgleichen vermischt sich dieser Körper sehr leicht mit Kautschuk-Firniss und färbt denselben schön dunkelgrün, ohne dass die Consistenz und Elasticität des Firnisses, selbst bei einem bedeutenden Zusatz von Farbe, nur im mindesten leidet. Löst man diese grüne Masse in Wasser, so erhält man eine herrliche dunkelgrüne Dinte, welche weder Stahlfedern noch Papier angreift und unveränderlich ist. Diese eignet sich besonders für Linirmaschinen etc. Durch Einleiten von schwefliger Säure in Weingeist und Fällen mit chromsaurem Kali wird dieser Körper (schwefelsaures Chromoxyd) auch erzeugt. *(Journ. für prakt. Chem. XIX. S.* 125—126.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



17. October 1840. № 42.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Chlornaphthalinsäure und Zersetzungsprodukte des Chlornaphthalins durch Salpetersäure, von Laurent. — Humusartige Substanzen, von G. J. Mulder.

Kl. Mitth. Aechte violette Farbe für Porcellan-, Oel- und Wassermalerei. — Bleisaccharat von Péligot.

Ueber Chlornaphthalinsäure und Zersetzungsprodukte des Chlornaphthalins durch Salpetersäure, von Laurent.

Lässt man kochende Salpetersäure auf krystall. chlorwasserstoffs. Chornaphthalis einwirken, so entwickeln sich rothe Dämpfe und man erhält einen öligen, beim Erkalten z. Th. erstarrenden Körper. Durch Abdampfen der salpeters. Lösung gewinnt man Naphthalinsäure und dann aus der Mutterlauge noch Oxalsäure. Auch wenn man chlorwasserstoffsaures Chlornaphthales mit Salpetersäure kocht, erhält man ausser der Naphthalinsäure Oxalsäure; in die Vorlage geht Salzsäure über. Also $C_{20} H_{16} Cl_8 + O_{10} = 2 C_8 H_4 O_3 + 2 C_2 O_3 + 4 H_2 Cl_2$.

Der oben erwähnte ölige, beim Erkalten erstarrende Körper wird von Aether in ein auflösliches Oel und ein unlösliches gelbes Pulver, Chlornaphthalinsäure, zerlegt. Man reinigt letztere, indem man sie mit viel Weingeist und etwas Kali kocht, und die heisse Flüssigkeit mit Salpeters. neutralisirt und erkalten lässt, wobei die Säure krystallisirt. Wäre sie mit unzersetztem chlorwasserstoffs. Chlornaphthalis verunreinigt, so müsste man sie von dieser Behandlung erst einmal in Kalilauge auflösen und durch Salpetersäure wieder ausfällen. — Die reine Chlornaphthalinsäure bildet lange, zarte, sternförmig gruppirte, gelbe Nadeln, oder kurze Prismen, welche durchgängig zu zwei mit ihrer Länge an einander liegen, so dass die Spitzen dieser Zwillinge einspringende Winkel zeigen. Die Säure schmilzt bei 200° und erstarrt beim Erkalten ebenfalls in blättrig-prismatischen Zwillingen; sie ist ohne Zersetzung destillirbar, ohne Veränderung in Schwefelsäure löslich.

Von Alkalien (auch Ammoniak) wird sie selbst bei grosser Verdünnung roth gefärbt, und ein befeuchtetes, mit Chlornaphthalinsäure getränktes Papier ist mindestens eben so empfindlich, als Curcumäpapier. Die Säure besteht aus:

C	57,80	57,79	20 =	1528	58,01
H	2,41	2,49	10 =	62	2,35
Cl	16,68	16,68	2 =	442	16,79
O	23,11	22,84	6 =	600	22,85
	100,00	100,00		2632	100,00

Aus dem bei 100° getrockneten Kalisalze ergab sich das Atomgewicht der Säure = 2630 — 2636, aus dem bei 100° getrockneten Barytsalze = 2552. Die Säure ist also = $C_{20} H_8 Cl_2 O_5 + H_2 O$; das Barytsalz $C_{20} H_8 Cl_2 O_5 + BaO$; das Kalisalz $C_{20} H_8 Cl_2 O_5 + KaO$ + aq.

Die Salze der Chlornaphthalinsäure sind sämmtlich schwer- oder unlöslich, nur die mit Alkalien krystallisirbar; sie zeigen die schönsten Farben von gelb bis carminroth. In der Hitze geben sie ein krystallinisches Sublimat, Chlormetall und Kohle. Von Salpetersäure werden sie zersetzt. Das Kalisalz direct bereitet durch Kochen von Kali mit 10 — 15 Th. Alkohol und Sättigen mit der Säure, krystallisirt beim Erkalten in carmoisinrothen Nadeln, Das Ammoniaksalz bildet ähnliche, seidenartige Nadeln. Seine Lösung in 30 Th. Wasser fällt Barytsalze orangegelb, nadelförmig krystallinisch (beim Erhitzen und Reiben roth werdend), Strontiansalze und Kalksalze eben so, schwefels. Magnesia gar nicht, Quecksilberchlorid rothbraun, schwefels. Cadmium zinnoberroth, krystallinisch, Kalialaun orange, essigs. Blei orangeroth, gallertartig, bas. essigs. Blei eben so, pulvrig, salpeters. Silber blutroth, im Kochen krystallinisch, carminroth, Eisensalze braun, Kobaltsalze carminroth, essigs. Kupferoxyd carminroth, krystallinisch. — Vermischt man kochende alkoholische Lösung von Bleizucker und Chlornaphthalinsäure, so erhält man orangerothe, vierseitig-prismatische, seidenglänzende Nadeln.

Auch chlorwasserstoffsaures Chlornaphthales scheint bei Behandlung mit Salpetersäure Chlornaphthalinsäure zu geben, aber weniger.

Kocht man öliges chlorwasserstoffs. Chlornaphthalis 2—3 Tage lang mit seinem 5 — 6fachen Gewichte conc. Schwefelsäure, so erhält man eine saure Flüssigkeit und ein dickes gelbes Oel, dem Vol. nach etwa die Hälfte der angewendeten Substanz betragend. Dampft man die saure Flüssigkeit ab, bis sie sich eben zu bräunen beginnt, verdünnt sie dann wieder mit Wasser, filtrirt und lässt erkalten, so krystallisirt Naphthalinsäure; durch Concentration der Mutterlaugen erhält man erst noch weitere Anschüsse von Naphthalinsäure, zuletzt aber eine krystallinische Masse, welche, mit Ammoniak behandelt, zur Trockne abgedampft, in Wasser wieder

gelöst, von der unlöslichen zähen braunen Materie abfiltrirt, wieder verdampft, in kochendem Alkohol wieder aufgelöst und ruhig hingestellt, ein kaum krystallinisches Salz absetzte, welches man nicht weiter untersuchte. Die conc. Mutterlauge wurde mit Chlorcalcium behandelt, nach 24 Stunden der gebildete Niederschlag abfiltrirt und mit kaltem Wasser abgespült, dann mit seinem 15—20fachen Gewichte Wasser gekocht und in kleiner Menge mit Oxalsäure versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Man filtrirte dann und dampfte ab, dabei schied sich die Flüssigkeit in eine wässrige und eine ölige Schicht. Letztere wurde mit einer Pipette entfernt, in Aether gelöst, wobei wenig ungelöst blieb, und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand ist eine neue, ölige Säure, welche sich in Wasser löst und aus dieser Lösung bei Concentration als Oel abscheidet, mit Kali, Ammoniak und Kalk krystallisirbare Salze bildet und für sich destillirt ein beim Erkalten krystallisirendes, in Wasser unlösliches, in Ammoniak lösliches Produkt giebt.

Das dicke gelbe Oel wurde in seinem gleichen Volumen Aether gelöst und die Lösung in einem bedeckten Glase hingestellt. Dabei setzte sich ein gelbes Pulver ab. Nach einer halben Stunde brachte man Alles auf ein Filter, wusch die gelbe Substanz 3—4mal mit Aether aus und presste sie dann stark mit Fliesspapier. Darauf löste man sie in kochendem Aether, dekantirte die klare Lösung und liess sie in einem bedeckten Becherglase freiwillig verdampfen. Es setzten sich farblose, durchsichtige Prismen ab, welche man mechanisch von dem gleichzeitig abgeschiedenen gelben Pulver trennte. Die Krystalle konnten ihrer geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden. Das gelbe Pulver wurde mit dem in heissem Aether Unlöslichen vereinigt, mit verdünnter Kalilauge gekocht. Die filtrirte Lösung liess durch Säurezusatz Chlornaphthalinsäure fallen. Das Ungelöste wurde in 30—40 Th. Alkohol durch Kochen gelöst und schied sich beim Erkalten als glänzendes, gelbes, krystallinisches (aus rhombischen Prismen bestehendes) Pulver ab, welches gar nicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether löslich war, bei 98° schmolz, bei höherer Temperatur unverändert zu klaren Blättern sublimirte. Von Schwefelsäure wird dieses Oxichlornaphthalos mit acajourother Farbe gelöst, durch Wasser wieder unverändert ausgefällt; kochende Salpeters. verwandelt es in Chlornaphthalinsäure; alkoholische Kalilösung verändert es nicht. Es enthält nach einer Analyse 56,04 C, 2,54 H, 29,90 Cl. Diese Zahlen passen sowohl zu der Formel $C_{20} H_{10} Cl_4 O_3$ als $C_{12} H_6 Cl_2 O_2$. — Die von dem gelben Pulver abfiltrirte ätherische Lösung des dicken gelben Oeles setzte bei freiwilliger Verdunstung kleine farblose Prismen und etwas gelbes Pulver ab. Man dekantirte, wusch die Krystalle mit etwas Aether, dann mit Kalilauge und liess sie aus kochendem Alkohol krystallisiren. Man erhielt schöne farblose,

rhombisch-prismatische, in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether wenig lösliche, bei 160° schmelzende, weiterhin wie es schien unverändert überdestillirende, in Schwefelsäure ohne Färbung lösliche Nadeln von Oxichlornaphthalenos. Dieselbe enthielt nach einer Analyse 31,00 C, 2,22 H, 61,07 Cl, was mit der Formel $C_9 H_8 Cl_6 O$ übereinstimmt. — Das von dem letztern Körper getrennte, in Aether lösliche Oel verwandelt sich durch Destillation ganz in Chlornaphthalis. — Man erhält also durch Einwirkung der Salpetersäure auf die sogenannten Chlornaphthaline folgende Körper:

Oxichlornaphthalos *(oxichloronaphthalose)*	$C_{20} H_8 Cl_4 O_2 + H_2 O$
Chlornaphthalinsäure *(ac. chloronaphthalosique)*	$C_{20} H_8 Cl_2 O_3 + O_2$
Naphthalinsäure *(ac. naphthalosique)*	$\frac{1}{2} (C_{32} H_8 O_4 + O_2)$
Oxichlornaphthalenos *(oxichloronaphthalénose)*	$C_{18} H_8 Cl_6 O$

(Ann. de Ch. et de Phys. LXXIV. Mai 1840. *p.* 26—38.)

Ueber die humusartigen Substanzen, von G. J. Mulder.

Bekanntlich hat man seit einiger Zeit an der Identität aller jener Substanzen zu zweifeln angefangen, welche unter den Namen Ulmin, Humin, Gein, Ulminsäure, Huminsäure, Geinsäure aus der Gartenerde, dem Russ, dem Torf ausgezogen, durch Einwirkung von Kalihydrat auf Sägespäne, durch Einwirkung von Säuren auf Zucker u. s. w. dargestellt und bisher alle für $C_{30} H_{30} O_{15}$ gehalten worden sind.* Der Verf. hat gefunden, dass sich durch Behandlung von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure vier verschiedene Körper bilden, je nach den Umständen. Nämlich das braune, in Alkalien unlösliche Ulmin $C_{40} H_{32} O_{14}$, die braune, in Alkalien lösliche Ulminsäure $C_{40} H_{28} O_{12}$, das schwarze, in Alkalien unlösliche Humin $C_{40} H_{30} O_{15}$ und die schwarze, in Alkalien lösliche Huminsäure $C_{40} H_{24} O_{12}$. Im Torfe sind dieselben Körper enthalten, bald die braunen, bald die schwarzen; dieselben werden auch durch Einwirkung der Alkalien auf Holzfaser gebildet, finden sich in faulen Bäumen, im Russ und entstehen durch Einwirkung der Salzsäure auf Protein.** Der Humus der Ackererde ist jedoch noch von jenen Körpern verschieden und wird selbst nicht immer mit gleichen Eigenschaften erhalten. — Ausser jenen vier Körpern entstehen durch Einwirkung der

---

* Man vergleiche die kürzlich mitgetheilte Abhandlung Peligots. Ferner Stein über die Einwirkung der Salzsäure auf Rohrzucker; Centralbl. 1839, p. 498.

** Mulder Centralbl. 1838. p. 887.

Säuren auf Zucker noch Ameisensäure, unkrystallisirbaren Zucker, Glucinsäure (PÉLIGOTS *acide kalisaccharique*), und eine ganz neue Säure, Apoglucinsäure. — Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass sich diese Substanzen schwer austrocknen lassen (woraus sich der Verf. die Differenz zwischen seinen Analysen und denen von STEIN erklärt). Die Elementaranalysen wurden angestellt mit Kupferoxyd und mit chlors. Kali, welches in den hintern Theil der Röhre gebracht wurde, denn die letzten Antheile dieser Körper verbrennen nur in einem Strome von Sauerstoffgas vollständig. Chroms. Bleioxyd gab dem Verf. bei so compacten Substanzen stets einen Kohlenstoffverlust von $\frac{1}{2}$ – 1 p. c. Der Strom von Sauerstoffgas wurde nach beendigter Analyse durch Erhitzung des chlors. Kalis noch so lange (einige Minuten) erhalten, bis man sah, dass eine Gasblase aus der Kalilösung in demselben Moment entwich, wo eine andere eintrat. Während das Sauerstoffgas durchging, wurde die Röhre glühend erhalten, und man sah dann, dass sich, während das reducirte Kupfer unter lebhaftem Erglühen sich wieder oxydirte, ein starker Strom von Kohlensäure entwich und von der Kalilösung absorbirt wurde.

Ulmin und Ulminsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf Rohrzucker. Behandelt man reinen Rohrzucker bei einer nicht bis zum Kochen gehenden Wärme mit verdünnter Schwefels. oder Salzs., so färbt sich die Flüss. braun und es setzen sich braune Flocken ab, welche sich vermehren. Wäscht man diese Flocken gehörig mit Wasser aus, so halten sie nichts von der angewendeten Säure zurück. Durch Behandlung mit Kalilauge trennt man die Flocken in zwei Theile. Der unlösliche muss durch Waschen mit Salzsäure von zurückgehaltenen Kalispuren befreit werden und stellt dann ein in Wasser ganz unlösliches, kastanienbraunes Pulver dar. Der lösliche Theil wird aus der alkalischen Lösung (von dunkelblutrother Farbe) durch Schwefelsäure als bräunliche Gallerte gefällt, welche sich im Waschwasser aufzulösen beginnt, sobald dies keine freie Säure oder schwefels. Kali mehr enthält. Wenn man indessen auch wäscht, bis sich das Waschwasser stark braun färbt, so hält die Ulminsäure doch meist noch Aetzkali (Ammoniak noch viel stärker, daher dieses nicht anwendbar ist) zurück. — Man entwässert beide Substanzen durch Trocknen bei 130°. Die zugleich gebildete Ameisensäure wird jedoch z. Th. so hartnäckig zurückgehalten, dass sie erst bei 165° entweicht. Es ist daher am besten, den rohen Niederschlag bis 165° zu erhitzen, dann die Scheidung des Ulmins und der Ulminsäure vorzunehmen und diese für sich nur bei 140° zu trocknen. — Die Ulminsäure bildet verschiedene Salze. Eine neutrale ammoniakalische Lösung giebt gewöhnlich, durch Metallsalze gefällt, Doppelsalze von ulmins. Ammoniak und ulmins. Metalloxyd. Die

ulmins. Salze verlieren schon bei 140° ihr Wasser, während die freie Ulmins. erst bei 195° wasserfrei, dabei aber auch z. Th. in Wasser und Alkalien unlöslich wird. Ulmin zersetzt sich über 140°.

Analysen der rohen Substanz (Ulmin + Ulminsäure) bei 165° getrocknet; *a*) durch Behandlung von 12 Th. Zucker mit 40 Th. Wasser und 1 Th. Salzsäure bei 80° C; *b*) durch gelindes Kochen von 10 Th. Zucker mit 30 Th. Wasser und 1 Th. Schwefelsäurehydrat erhalten:

		a	*b*		
C	65,30	64,20	64,72	40	65,65
H	4,30	4,30	4,50	32	4,28
O	30,40	31,50	31,78	14	30,07
	100,00	100,00	100,00		100,00

Bei 140° getrocknetes Ulmin:

C	65,27	65,64	65,44	65,11	40	65,65
H	4,52	4,50	4,38	4,32	32	4,28
O	30,21	29,86	30,18	30,57	14	30,07
	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00

Freie, bis 195° getrocknete Ulminsäure:

C	68,95	40	68,98
H	4,23	28	3,94
O	26,82	12	27,08
	100,00		100,00

Ulminsaures Silberoxydammoniak, erhalten durch Behandlung der rohen Substanz mit Ammoniak, Verdampfen der Lösung, Wiederauflösen in Wasser, Fällen durch salpetersaures Silber und Trocknen des ausgewaschenen braunen Niederschlags bei 140°:

	Aus *a*	Aus *b*		
C	57,09	57,89	40	57,48
H	3,61	3,90	32	3,75
N	1,59		1	1,66
O	23,19		12,5	23,49
AgO	14,52	13,59	0,5	13,62
	100,00			100,00

also $2\,(C_{46}\,H_{28}\,O_{12}) + N_2\,H_8\,O + AgO$.

Ulminsaures Ammoniak, durch Verdampfen der ammoniakalischen Lösung von *b* und Trocknen des Rückstandes bei 140° erhalten:

C	66,75	64,93	40	64,23
H	5,06	5,09	36	4,74
N	3,97		2	3,72
O	26,22		13	27,31
	100,00			100,00

also $C_{40} H_{28} O_{12} + N_2 H_8 O$.

Ulminsaures Bleioxydammoniak, bei 140° getrocknet, enthielt 55,03 C, 3,74 H, 17,76 PbO. — Durch Fällung einer mit Essigsäure neutralisirten Lösung von Ulminsäure in Kali mittels schwefels. Kupferoxyd, Bleizucker und Chlorbaryum, erhielt man ein Kupfersalz mit 10,2 p. c. Kupferoxyd (Atomgew. der Säure = 4335), ein Bleisalz mit 31,02 p. c. Bleioxyd (Atomgew. 3102) und ein Barytsalz mit 13,59 p. c. Baryt (Atomgew. 6086); also, da die Formel des Atomgew. 4432 für die freie Säure giebt, 1:1, 2:3 und 4:3. Durch Abdampfung einer neutralen Lösung von Ulminsäure in Kali erhielt man ein Kalisalz, welches, bei 140° getrocknet, 12,31 p. c. Kali enthielt; Atomgewicht der Säure = 4187. — Da sich sehr schwer völlig neutrale Ulminsäurelösungen hersttellen lassen, so ergeben die Versuche meist ein etwas zu geringes Atomgewicht.

Humin und Huminsäure durch Einwirkung von Schwefels. und Salzs. auf Zucker. Wenn man den Zucker mit den Säuren unter Luftzutritt längere Zeit kocht oder stärkere Säuren anwendet, so werden die gefällten Flocken, indem sie Wasserstoff abgeben und Sauerstoff aufnehmen, immer schwärzer. Es ist jedoch sehr schwer, die Umwandlung ganz vollständig zu bewirken. Aus dem rohen Produkte erhält man das Humin und die Huminsäure wie oben. — Durch starkes Kochen von 8 Th. Zucker mit 2 Th. Salzs. und 20 Th. Wasser erhielt man eine Substanz, welche bei 165° getrocknet 65,36 C, 4,43 H und 30,21 O enthielt, also dem Ulmin noch sehr nahe stand. Durch Behandlung derselben mit Ammoniak erhielt man eine fast schwarz gefärbte Lösung, welche man abdampfte. Der bei 140° getrocknete Rückstand enthielt 64,94 C und 4,53 H; die Formel des neutralen humins. Ammoniaks $C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_8 O$ fordert 64,58 C, 4,22 H. Salpeters. Silber schlug aus der Lösung dieses Salzes ein von Ammoniak freies Silbersalz nieder, welches bei 140° 3 Aeq. Wasser verlor, bei 100° aber bestand aus:

C	49,05	40	49,36
H	3,23	30	3,02
O	24,58	15	24,21
AgO	23,14	1	23,41
	100,00		100,00

also $C_{40} H_{24} O_{12} + AgO + 3$ aq. — Das, was Ammoniak von der

rohen Substanz in diesem Versuche nicht aufgelöst hatte, wurde mit Salzs. behandelt, gewaschen und bei 160° getrocknet, wobei sich jedoch neben W. auch etwas Essigs. entwickelte. Es enthielt 66,71 C, 4,40 H und 28,89 O. — Man kochte 10 Th. Zucker mit 2 Th. Schwefels. und 20 Th. Wasser, behandelte die gewaschenen Flocken mit Kalilauge und fällte die Lösung durch Schwefelsäure. Die bei 140° getrocknete schwärzlichbraune Gallerte bestand aus:

C	63,25	63,80	64,01	40	64,14
H	4,61	4,38	4,40	34	4,45
O	32,14	31,82	31,59	15	31,41
	100,00	100,00	100,00		100,00

Sie war also ein Gemenge. Mit Ammoniak behandelt hinterliess sie eine röthliche, gallertartige Substanz von der Zusammensetzung des Ulmins (65,66 C, 4,26 H, 30,18 O). Die ammoniakalische Lösung gab beim Abdampfen einen Rückstand, welcher, bei 140° getrocknet, 64,04 C und 4,71 H lieferte, was dem ulmins. Ammoniak entspricht. — Was sich in diesem Falle nicht in Kalilauge gelöst hatte, erschien nach dem Waschen rein schwarz. Bei 140° getrocknet bestand diese Substanz aus:

C	64,67	40	64,44
H	4,32	30	3,94
O	31,01	15	31,62
	100,00		100,00

Dieses Humin ist die einzige unter den in Alkalien unlöslichen Substanzen, welche der Verf. im Laufe dieser Untersuchungen dargestellt hat, welche O und H im Verhältnisse des Wassers enthält. Und auch hier ist der bei der Analyse erhaltene Wasserstoffüberschuss etwas gross. — Weiterhin wird ein sicheres Mittel angegeben werden, Ulmin und Ulminsäure in Humin und Huminsäure zu verwandeln.

Einwirkung der Säuren auf Zucker. Wenn man Zucker in flachen Gefässen mit verdünnten Säuren behandelt, so beginnt die Färbung und Ulminbildung weit eher als in Retorten oder Ballons; Kochen befördert die Ulminbildung ebenfalls, und es entstehen dann vorzugsweise die schwärzeren, sauerstoffreicheren Produkte. Die schwarzen Körper bilden sich stets an der Oberfläche, die braunen in der ganzen Masse. Operirt man in einer Retorte, so destillirt während der Ulminbildung eine saure, Ameisensäure enthaltende Flüssigkeit über.

Der Verf. kochte 10 Th. Zucker, 30 Th. Wasser und 2 Th. Schwefelsäure in einem Destillationsapparate im Vacuo, bis die Masse syrupsdick war und sich aufblähte. Die Flüssigkeit blieb klar und farblos, im Moment des Aufblähens bräunte sie sich zwar, aber ohne Ulminbildung, während der

ganzen Operation entwickelte sich kein Gas. — Als man denselben Versuch bei noch höherer Temperatur wiederholte (so dass das Wasser überging und die concentrirte Säure auf den Zucker wirkte), erhielt man eine klare, rothbraune, syrupsdicke Masse, ohne Ulmin, aber an der Retortenwand hingen einige schwarze, in Alkalien ganz unlösliche, aus 63,70 C, 4,28 H und 32,05 O bestehende, also dem Humin sehr nahe stehende Partickelchen. — Der letztere Versuch wurde so abgeändert, dass das Wasser immer zurückfloss, also die Säure nicht concentrirter werden konnte; jetzt bildete sich kein Humin. — In einer Atmosphäre von Stickstoffgas bildete sich bei Anwendung einer etwas höhern Temperatur Ulmin und Ulminsäure, nie aber Humin und Huminsäure, welche also zu ihrer Bildung des Luftzutrittes nicht entbehren können. — Wenn sich Ulmin und Ulminsäure in sauerstofffreier Atmosphäre bilden, destillirt dennoch Ameisensäure über, welche also ein reines Zersetzungsprodukt des Zuckers ist (wie auch Péligot fand). Dagegen enthält der flüssige Retorteninhalt nur bei Luftzutritt die bald zu beschreibende röthlichbraune Säure.

Die Huminbildung auf diesem Wege ist ganz der Fäulniss analog. Die braune Substanz der Dammerde wird unter dem Einflusse der Luft und Feuchtigkeit schwarz. Der Torf bleibt braun, so lange er unter der Erde liegt, während sein der Dammerde beigemengtes Pulver schwarz wird. Alter Teichschlamm ist schwarz durch den Einfluss der im Wasser aufgelösten Luft u. s. f.

Die relativen Mengen von Ulmin und Ulminsäure, Humin und Humins., welche sich durch Einmengung der Säuren auf den Zucker bilden, sind verschieden. Bei 80° und Anwendung schwacher Säuren bildet sich keine Spur von Huminsäure und Humin. Ulmin und Humin sind von den entsprechenden Säuren, namentlich auch durch die verschiedene Fähigkeit, Wasser zurückzuhalten, verschieden. Die rohen Flocken lösen sich ziemlich wenig bei verlängertem Waschen auf; behandelt man sie mit Alkalien, so ist die durch Säuren ausgefällte Substanz weit löslicher und der in der Lauge ungelöste Theil lässt sich wieder durch Behandlung mit stärkerer Lauge z. Th. löslich machen. Ulmin und Humin werden in der That durch Alkalien in Ulmins. und Humins. verwandelt. — Aus pulverisirtem Torf löst Wasser kein Humin oder Ulmin auf; kohlens. Natron giebt aber eine stark gefärbte Lösung, aus welcher Säuren eine in W. ganz lösliche gallertartige Substanz niederschlagen; was sich im kohlens. Natron nicht löste, wird bei Behandlung mit ätzenden Alkalien wieder zum Theil gelöst. — Indessen gelingt es auf beide Arten nie, die ganze rohe Substanz löslich zu machen. — Starke Säuren verwandeln umgekehrt Huminsäure in Humin.

Die Masse roher humusartiger Substanz, welche Zucker bei Behandlung

mit Säuren liefert, ist weit geringer als die, welche die bisherige Theorie verlangte. Man stellte in dieser Hinsicht vier Versuchsreihen an: 1) man kochte 100 Gr. Zucker mit 300 Gr. Wasser und 10 Gr. Schwefels. im Wasserbode; 2) man verfuhr eben so, aber mit 20 Gr. Schwefels.; 3) desgl. mit 30 Gr. Säure; 4) desgl. mit 40 Gr. Säure. Aller 4 Stunden sonderte man die gebildeten humusartigen Stoffe ab, wusch sie, trocknete sie bei 100° und bestimmte das Gewicht; jedesmal brachte man die Flüss. durch Wasserzusatz (dem man nach 8 und nach 16 Stunden wieder 10 Gr. frische Säure zusetzte) wieder auf das frühere Volumen; man erhielt:

	1.	2.	3.	4.
nach 4 Stunden	2,65 Gr.	7,38 Gr.	7,29 Gr.	8,26 Gr.
„ 4 „	1,57	2,54	1,68	1,33
„ 4 „	6,06	2,23	1,91	1,82
„ 8 „	0,84	0,74	0,84	1,27
„ 16 „	0,97	1,89	3,45	3,16
„ 16 „	0,95	1,53	0,98	1,60
„ 40 „	1,00	1,04	1,33	0,67
„ 92 „	14,04	17.35	17,51	18,11

Man sieht hieraus, dass die Stärke der Säure bei gleicher Dauer des Kochens wenig Einfluss auf die Vermehrung der Ausbeute hat; nur im Anfange der Einwirkung haben die stärkeren Säuren auch eine weit beträchtlichere Wirkung, was sich aber bald wieder ausgleicht. — Der unkrystallisirbare Zucker, welcher in der Flüssigkeit vorhanden ist, die mit verdünnter Säure kein Ulmin oder Humin (welches vorzüglich zu Ende der Einwirkung gebildet wird) mehr giebt, liefert bei Behandlung mit concentrirterer Säure noch viel Humin mit etwas (oft nur Spuren) Huminsäure, ohne Spur von Ulmin und Ulminsäure.

Untersuchung der von den humusartigen Stoffen getrennten Flüssigkeit. Diese süsse Flüssigkeit, welche die angewendete Säure enthält, ist röthlichbraun gefärbt. Behandelt man sie mit Kreide in Ueberschuss, dampft ab, zieht den Rückstand mit möglichst wenig Wasser aus, dampft wieder ab, behandelt die abermals sauer gewordene Masse noch einmal mit Kreide, mengt zur Syrupsconsistenz ein, filtrirt und versetzt den klaren rothbraunen Syrup mit Alkohol, so fallen bräunlichgraue Flocken nieder, von denen auf dem Filter eine weniger stark gefärbte Lösung abläuft, die sich durch Thierkohle fast ganz entfärben lässt. — Die abgeschiedenen Flocken sind apoglucinsaurer Kalk; die entfärbte Flüssigkeit aber enthält um so weniger unkrystallisirbaren Zucker und um so mehr Glucinsäure, je vollständiger die Einwirkung der Säure auf den Zucker erschöpft war. Bei längerem Stehen setzen sich aus dieser Flüssigkeit, welche zwar

zuckrig riecht, aber stark sauer schmeckt, Krystallnadeln von saurem glucinsauren Kalk ab. Der Zucker lässt sich nicht leicht abscheiden, er verwandelt sich selbst nach und nach ganz in Glucinsäure. Durch vorsichtigen Zusatz von Kalkbrei in kleinen Mengen kann man die saure Flüssigkeit fast ganz neutralisiren, ohne dass sie ihre Durchsichtigkeit verliert. Alkohol fällt dann weisse Flocken von neutralem glucinsauren Kalk, welcher mit Alkohol in kohlensäurefreier Luft abgewaschen und im Vacuo getrocknet werden muss. Aus der alkoholischen Lösung setzt sich beim Stehen kohlens. Kalk ab. Dampft man sie ein, so reagirt der Rückstand stark und giebt bei Behandlung mit Kalk neue Mengen von glucins. Kalk und so fort, bis aller Zucker in Glucinsäure verwandelt ist.

Glucinsäure (*ac. glucique, kalisaccharique* PELIGOT). Der auf die erwähnte Weise dargestellte glucinsaure Kalk löst sich leicht in Wasser auf. Man fällt die Lösung mit bas. essigs. Blei, zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und dampft im Vacuo ab. — Die freie Glucinsäure ist eine harte, durchaus nicht hygroskopische, in Wasser lösliche, sauer reagirende, auch in Alkohol leicht lösliche Masse. Kocht man die wässrige Lösung an der Luft, so wird sie braun und geht in Apoglucins. über; dieselbe Verwandlung erleidet die Säure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. Concentrirte Säuren erzeugen dagegen Humin. Daher die vollständige Verwandlung des Zuckers in Humin durch concentrirte Säuren. — Alkalien lösen die Glusins. leicht auf; kohlens. Kalk wird nur zur Hälfte zersetzt. Das neutrale (gelblichweisse, gelatins.) Kalksalz wird durch Kohlensäure in kohlens. Kalk und krystallisirbaren sauren glucinsauren Kalk zerlegt. Das saure Kalksalz erscheint anfangs auch gallertartig, beginnt aber bald zu krystallisiren. Bei 100° getrocknet ist das neutrale Salz gewöhnlich gelblich (von apoglucins. Kalk); es ist dann luftbeständig, leicht pulverisirbar, in Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich; die Lösung trübt sich an der Luft bald durch Bildung von kohlens. Kalk. Sie wird gefällt von bas. essigs. Blei, salpeters. Silber und salpeters. Quecksilberoxydul, nicht von Bleizucker, Eisenchlorid, essigs. Kupferoxyd und salpeters. Baryt. Das Salz besteht aus:

C	38,42	16	38,55
H	4,46	22	4,33
O	33,90	11	34,67
CaO	23,22	2	22,45
	100,00		100,00

Es ist also $= C_8 H_{10} O_5, CaO + \frac{1}{2}$ aq.* — 2 Aeq. Zucker geben durch Ver-

* PELIGOTS Bleisalz war $= C_8 H_{10} O_5, 2\,PbO$.

lust von 7 Aeq. Aq. 3 Aeq. Glucinsäure: $C_{24} H_{44} O_{22} - H_{14} O = C_{24} H_{30} O_{15}$. Dinse Umwandlung kann sowohl durch Säuren, als durch Alkalien und Kalk veranlasst werden. Aus unkrystallisirbarem Zucker wird durch grössern Wasserverlust unter denselben Umständen ebenfalls Glucinsäure gebildet.

Apoglucinsäure. Der braune apoglucinsaure Kalk, wie er auf die früher angegebene Weise erhalten wird, kann noch etwas schwefels. Kalk enthalten; man löst ihn deshalb in wenig Wasser, filtrirt und dampft ab, oder fällt durch Alkohol. Aus der wässrigen Lösung isolirt man die Säure, wie die vorige durch essigs. Blei u. s. w. — Sie ist eine braune, feste, ebenfalls nicht hygroskopische Masse, welche in der Hitze saure Dämpfe, kein Ammoniak, giebt und sich nicht aufbläht. Sie löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol (der jedoch die freie Säure nicht aus ihrer wässrigen Lösung niederschlägt), nicht in Aether. Verdünnte Schwefelsäure löst die Apoglucins. in der Hitze ohne Veränderung, conc. Schwefels. mit blutrother Farbe; conc. Salpeters. wirkt zersetzend unter Entwicklung von salpetriger Säure, es bildet sich dabei Oxalsäure. Verdünnte Salpeters. und Salzsäure wirken einfach auflösend. Aetzkali, Natron, Ammoniak, Kalk- und Barytwasser lösen die Säure mit tiefrother Farbe auf; die neutralen Lösungen geben mit Blei- und Silbersalzen braune, im Auswaschwasser sich auflösende Niederschläge — man muss dieselben daher auspressen.. — Die bei 120° getrocknete freie Säure besteht aus:

C	54,10	18	54,74
H	5,42	22	5,46
O	40,48	10	39,80
	100,00		100,00

$= C_{18} H_{18} O_8 + 2$ aq.

Das Kalksalz ist eine braune, amorphe, pulverisirbare, luftbeständige, in Wasser leicht, in Alkohol gar nicht lösliche Masse. Die wässrige Lösung wird durch Thierkohle vollständig entfärbt, fällt aber dann bas. essigs. Blei nicht mehr. Chlor entfärbt die Lösung ebenfalls und schlägt unter Bildung von Ulminsäure daraus dasselbe ziegelrothe Pulver nieder, welches Chlor aus Huminsäure erzeugt (s. weiter unten), Das bei 100° getrocknete Salz besteht aus:

C	49,87	18	49,90
H	4,75	20	4,53
O	32,33	9	32,65
CaO	13,05	1	12,92
	100,00		100,00

$= C_{18} H_{18} O_8$, CaO + aq. Das bei 138° getrocknete Bleisalz besteht aus:

C	36,77	18	37,36
H	3,10	18	3,06
O	21,47	8	21,72
PbO	38,66	1	37,38
	100,00		100,00

Das tiefbraune, metall. glänzende Silbersalz enthält 38,8 p.c. Silberoxyd.

Theorie. Man sieht also, dass verdünnte Schwefelsäure bei mässiger Wärme ohne Luftzutritt den Rohrzucker nur in unkrystallisirbaren Zucker und letztern in Glucinsäure verwandeln kann; beide sind vom Rohrzucker nur durch Wasseratome + oder — verschieden. Bei Luftzutritt wird die Flüss. bald braun, indem die Glucins. in Apoglucins. übergeht. Erst bei weiter fortgesetzter Behandlung in der Luft bilden sich auch die Humussubstanzen, unter steter Zunahme der frühern Produkte, welche durch Verstärkung der Säure ebenfalls in Humusstoff übergehen. Die letztern erhalten aber z. Th. überschüssigen Wasserstoff (Ulmin und Ulminsäure); es entsteht also andererseits ein sauerstoffreicherer Körper, die Ameisensäure. Es lässt sich leicht zeigen, dass 7 Aeq. Rohrzucker $= C_{84} H_{140} O_{70}$ zerfallen können in 2 Aeq. Ulmin $C_{80} H_{64} O_{28}$, 2 Aeq. Ameisens. $C_4 H_4 O_6$ und $H_{72} O_{36}$. Daraus erklärt sich die Möglichkeit dieses Zersetzungsprocesses unter dem Einflusse concentrirter Säure auch in sauerstofffreier Atmosphäre. Humin und Humins. entstehen durch einen blossen Oxydationsprocess. — Vergleicht man Glucinsäure und Apoglucinsäure, so sieht man, dass in letzterer H und O ab, C aber zugenommen hat. Ein ganz ähnlicher Process, wie er auch bei der Apothembildung an der Luft vor sich geht. Und in der That entsteht nur unter Lufteinfluss Apoglucins. aus der Glucins.; dabei bilden sich immer zugleich Humusstoffe. Apoglucins. und Humins. sind auch durch ihr Verhalten zu Chlor verwandt.

Humusartige Stoffe des Torfs, der Dammerde, des Russes u. s. w. Um aus dem Torfe die humusartigen Substanzen rein zu gewinnen, muss man denselben erst durch Behandlung mit Wasser und Alkohol erschöpfen und den Rückstand mit kohlens. Natron kochen. Dabei bleiben unzersetzte Pflanzenreste, Unreinigkeiten und das in Alkalien unlösliche Humin und Ulmin, auf dessen Untersuchung man hier verzichten muss, zurück. Die gefärbte alkalische Lösung wird filtrirt und durch Schwefels. zersetzt, der gallertartige Niederschlag aber ausgewaschen, bis das anfangs stark gefärbte, später farblos ablaufende Waschwasser sich wieder zu färben beginnt. Die anfängliche Färbung des noch sauren Waschwassers hängt hier von Quellsatzsäure und Quellsäure ab. — Aus dem schwarzen Torfe des

Harlemer Moores erhält man so eine schwarze Humussäure, welche jedoch unter allen Umständen eine gewisse Menge Ammoniak zurückhält — wie denn überhaupt jede Humussäure das einmal aufgenommene Ammoniak nie ganz wieder abgiebt. Die bei 140° getrocknete Substanz besteht aus:

C	60,13	59,91	40	60,28
H	4,74	4,96	38	4,68
N	3,61		2	3,49
O	31,55		16	31,55
	100,00			100,00

sie ist also ein huminsaures Ammoniak $= C_{40} H_{30} O_{15} + N_2 H_8 O$ oder $C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 4 H_2 O$. Nur durch anhaltende Erhitzung mit Aetzkali kann alles Ammoniak ausgetrieben werden; dabei zersetzt sich aber auch in der Regel die Huminsäure. Durch Behandlung mit braun verdünnter Salzsäure verändert die Substanz ihre Zusammensetzung nicht. — Brauner friesischer Torf giebt unter denselben Umständen ein röthlichbraunes, ganz dem Ulmin Thomsons ähnliches, Produkt. Ueber 140° zersetzt sich dasselbe unter Entwicklung von viel Essigsäure und W. Bei 140° getrocknet enthält es noch mehr Wasser, als künstliche Ulmins. Es ist nicht ammoniakhaltig. Bei 140° besteht es aus:

C	61,85	62,19	40	62,62
H	4,79	4,51	36	4,62
O	33,36	33,30	16	32,76
	100,00	100,00		100,00

also $= C_{40} H_{28} O_{12} + 4$ aq. Auch die Salze enthalten mehr Wasser, als die der künstlichen Ulminsäure. Das Ammoniaksalz z. B. besteht aus:

C	61,43	61,20	40	61,35
H	4,92	4,01	40	5,01
N	3,04		2	3,55
O	30,61		15	30,00
	100,00			100,00

$= C_{40} H_{28} O_{12} + N_2 H_6 + 3$ aq. — In den Höhlungen alter Baumstämme findet sich oft eine braune oder schwärzliche Substanz, welche in ihren Eigenschaften mit der Torfsubstanz übereinkommt. Eine solche Substanz aus *salix alba* wurde ganz so behandelt, wie oben der Torf. Bei 140° getrocknet erschien dieselbe als wasserhaltiges humins. Ammoniak:

C	59,06	59,12	40	58,98
H	4,96	4,98	40	4,82
N	2,80		2	3,41
O	33,18		17	32,79
	100,00			100,00

$= C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 5$ aq. Löst man diese Verbindung in Aetzkali auf, wobei sich etwas Ammoniak entwickelt, und fällt sie durch Schwefelsäure wieder aus, so besteht sie nach dem Auswaschen und Trocknen bei 140° aus:

C	62,50	80	62,30
H	4,88	68	4,32
N		2	1,80
O		31	31,58
			100,00

$= 2 (C_{40} H_{24} O_{12}) + N_2 H_6 + 7$ aq. — Die Ammoniaksalze der natürlichen Huminsäure sind dadurch von denen der künstlichen Ulminsäure verschieden, dass sie aus ihrer Auflösung in Alkalien durch Säuren z. Th. unzersetzt niedergeschlagen werden. Letztere verlieren dabei die Hälfte Ammoniak. Man löste künstliches ulmins. Ammoniak in kohlens. Natron, fällte die Lösung durch Schwefelsäure, wusch den gallertartigen Niederschlag aus (wobei, wie bei allen künstlichen Humusstoffen, das Waschwasser gleich anfangs ungefärbt durchlief) und trocknete ihn bei 140°; er enthielt 66,66 C und 4,56 H, war also $= 2 (C_{40} H_{28} O_{12}) + N_2 H_8 O$ und hatte die Hälfte Ammoniak verloren. Durch Behandlung dieses Salzes mit Aetzkali wird zwar Ammoniak entwickelt, aber die vollständige Austreibung gelingt nicht ohne Zersetzung der Säure. — Russ von Torf und Holz, aus einem Schornsteine, wurde durch Wasser erschöpft (welches auch freies Ammoniak auszog) und dann wie Torf behandelt. Der erste Niederschlag, bei dessen Auswaschen auch zu Anfange gefärbte Flüssigkeiten durchliefen, musste durch kochenden Alkohol noch von zurückgehaltenen Brenzölen befreit werden, wobei auch humins. Ammoniak verloren ging. Bei 140° getrocknet enthielt er ausser humins. Ammoniak noch Naphthalin, welches zwar bei 210° sublimirt, aber nicht ohne gleichzeitige Ammoniakentwicklung und Zersetzung der Humussäure. Durch Wiederauflösung in Aetzkali u. s. w. liess sich die Reinigung auch nicht bewerkstelligen. Die bei 140° getrocknete naphthalinhaltige Substanz bestand aus:

C	64,40	50	65,04
H	5,31	48	5,10
N	6,79	4	6,03
O	23,50	14	23,83
	100,00		100,00

$= C_{40} H_{24} O_{12} + 2 N_2 H_8 O + C_{10} H_8$.

(Schluss folgt im nächsten Stücke.)

Kleinere Mittheilungen.

Aechte violette Farbe für Porcellan-, Oel- und Wassermalerei. Nach LEYKAUF erhält man diese, wenn man salpetersaures Zinnoxyd mit neutralem chromsauren Kali fällt, den erhaltenen Niederschlag in einem Seihtuch trocknen lässt und die nun durchscheinende bräunlich-gelbe Masse in einem Tiegel bis zur hohen Rothgluth erhitzt. Die Farbe ist dunkelviolett und liefert bei Glasuren das hellste Rosa bis zum dunkelsten Violett. *(Journ. für prakt. Chem. XIX. S.* 127.)

Ueber das Bleisaccharat von PÉLIGOT. In den *Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII. p.* 103 finden sich die ausführlichen, aber nichts Neues bietenden Details der bereits im Centralbl. 1839. S. 811 erwähnten Untersuchungen von PÉLIGOT über das Bleisaccharat.

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Im Verlage der Unterzeichneten ist so eben erschienen:

Die

organische Chemie

in

ihrer Anwendung

auf

Agricultur und Physiologie

von

Dr. Justus Liebig,

Professor der Chemie an der Ludwigs-Universität zu Giessen, Ritter etc.

gr. 8. Velinpap. geheftet. Preis 2 Thlr.

Der Titel des Buchs und der Name des geistreichen Verfassers verbürgen die hohe Wichtigkeit eines Werkes, welches bestimmt sein dürfte, in der wissenschaftlichen Richtung des wichtigsten Gewerbebetriebs, — des Ackerbaues — und der Pflanzenphysiologie, eine Revolution zu begründen. — Wir empfehlen daher das Buch der Beachtung der Staatsmänner, Chemiker, Physiologen, Botaniker, Agronomen, Pharmaceuten und Aerzte.

Braunschweig, 20. September 1840.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

21. October 1840. № 43.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Humusartige Substanzen, von G. J. Mulder (Schluss). — Marchand über die Milch des Kuhbaums. — Verbindungen des Phosphors mit Schwefel, von Dupré. — Analysen mehrer Bitume, von Boussingault. Kl. Mitth. Blaues Feuer mit salpetersaurem Kupfer.

Ueber die humusartigen Substanzen, von G. J. Mulder.

(Schluss.)

Aus der Dammerde lassen sich, wegen gleichzeitiger Anwesenheit der Quellsäuren und vieler anderer Stoffe, die Humussäuren sehr schwer rein darstellen. Der Verf. untersuchte verschiedene Bodenarten. Er erschöpfte alle durch kochendes Wasser, kochte sie dann mit kohlens. Natron, fällte durch Schwefels. oder Salzs., zog aus dem Niederschlage durch Alkohol die Quellsäuren und wusch ihn, freilich mit grossem Verluste, lange mit Wasser aus. Auch dann ist es nicht immer möglich, das humuss. Ammoniak der Dammerde rein zu gewinnen. Vielleicht rührt es z. Th. davon her, dass die Analysen zuweilen eine völlige Verschiedenheit der Humussäure der Dammerde von den andern anzeigen. 1) Erde aus einem Obstgarten; das Produkt gab hier an Alkohol nur wenig ab; es enthielt 5—6 p. c. eisenoxydreicher Asche; die organische Substanz bestand bei 140° aus:

C	57,37	57,56	57,42	40	58,00
H	4,43	4,35	4,68	38	4,48
N	3,25			2	3,37
O	34,95			18	34,15
	100,00				100,00

$= C_{40} H_{24} O_{14} + N_2 H_6 + 4$ aq. Durch Behandlung mit Aetzkali kann man ihr das Ammoniak ebenfalls nicht ohne Zersetzung entziehen. In Ammoniak löst sie sich ganz auf und giebt damit ein Salz $= C_{40} H_{24}$

$O_{14} + 2\,N_2\,H_6$ 2 aq. 2) Boden, in welchem Möhren gezogen worden waren, alle Frühjahre gedüngt. Das Produkt enthielt, bei 140° getrocknet, wie das vorige, 57,54 C, 4,71 H. Durch Behandlung mit Salzsäure ging es unter Entwicklung von Ameisensäure in eine schwarze Sabstanz über, welche humins. Ammoniak $C_{40}\,H_{24}\,O_{12} + N_2\,H_6 + 2$ aq. war, denn sie enthielt 60,04 C, 4,66 H, 3,31 N. 3) Wiesenboden. Das Produkt verhielt sich, bei 140° getrocknet, als basisch humins. Ammoniak $C_{40}\,H_{24}\,O_{12} + 2\,N_2\,H_6 + 5$ aq., denn es bestand aus:

C	57,16	56,65	40	56,63
H	5,38	5,25	46	5,32
N	6,11		4	6,56
O	31,35		17	31,49
	100,00			100,00

Bei 160—190° verlor es noch 1 Aeq. Wasser. 4) Boden, welcher mit Eichengebüsch bewachsen war. Das bei 190° getrocknete Produkt war ganz wie die Substanz aus der alten Weide zusammengesetzt, denn es enthielt 59,09 C, 5,12 H, 3,63 N. Es gab 12,5 p. c. Asche. 5) Mit Stachelbeeren bepflanzter Boden. Das Produkt enthielt 6,2 p. c. Asche und bestand bei 140° aus:

C	57,87	40	57,72
H	4,98	42	4,97
N	3,52	2	3,34
O	33,53	18	33,97
	100,00		100,00

$= C_{40}\,H_{24}\,O_{12} + N_2\,H_6 + 6$ aq. 6) Boden, welcher mit Bohnen bepflanzt war. Das Produkt enthielt 22,8 p. c. Asche, vorzüglich Alaunerde. Die organische Substanz enthielt 55,18 O, 5,00 H, 2,35 N. Kochendes Wasser zog ein Ammoniaksalz aus, während Alaunerdehumat ungelöst blieb. — Hiernach lassen sich die Stoffe 3, 4 und 5 auf huminsaures Ammoniak + Wasser zurückführen; 1 und 2 enthalten aber eine andere Säure, wahrscheinlich $C_{40}\,H_{24}\,O_{14}$, d. h. eine überoxydirte Huminsäure (in welcher die 4 überschüssigen Wasserstoffatome der Ulminsäure durch 2 Sauerstoffatome ersetzt gedacht werden können). — Sowohl die wässrigen Auszüge sämmtlicher Bodenarten, als die Waschwässer enthalten durch essigsaures Kupfer fällbare Mengen von Quellsäuren. — Nimmt man $N_2\,H_6$ und H_2O als gleichbedeutend an, so ergiebt sich folgende Uebersicht der untersuchten Substanzen:

Bei 140°:	Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12} + 3H_2O$
	Ulminsäure	— — $+ 3H_2O + H_4$
	Substanz des braunen Torfs	— — $+ 4H_2O + H_4$

	Substanz des schwarzen Torfs	— —	$+5H_2O$
	Boden 1 und 2	— —	$+5H_2O+O_2$
	Alte Weide und Boden 4	— —	$+6H_2O$
	Boden 3 und 5	— —	$+7H_2O$
Wasserfrei:	Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}$	
	Ulminsäure	— —	$+H_4$
	Boden 1, 2 und 3	— —	$+2H_2O$
	Schwarzer Torf	— —	$+3H_2O$
	Weide, brauner Torf u. Boden 4	— —	$+4H_2O$
	Boden 5	— —	$+5H_2O$.

Huminartiger Stoff durch Einwirkung von Salzsäure auf Protein. Der Verf. hat bereits früher (Centralbl. 1838. S. 887) erwähnt, dass die blaue Färbung der Proteinverbindungen durch Salzsäure auf einer Humusbildung beruht, auch bereits gezeigt, dass das Produkt ammoniakhaltig ist. — Eiereiweiss wurde in der Wärme mit Salzsäure bis zur völligen Umwandlung in Humusstoff behandelt. Ein Theil schied sich als fast schwarze, unlösliche Substanz ab. Die filtrirte braune Lösung wurde abgedampft, mit Wasser behandelt, filtrirt, wieder abgedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt (wobei sich Salmiak und humuss. Ammoniak auflösten), die Lösung abgeraucht, der Rückstand in heisser Kalilauge aufgenommen und durch Schwefelsäure wieder gefällt. Der ausgewaschene und bei 140° getrocknete Niederschlag stimmte völlig mit dem künstlichen huminsauren Ammoniak überein; er bestand aus:

C	64,86	40	64,58
H	4,61	32	4,22
N	3,70	2	3,74
O	26,83	13	27,46
	100,00		100,00

$= C_{40}H_{24}O_{12} + N_2H_6 +$ aq. Die vom Verf. früher analysirte Verbindung scheint eine basische gewesen zu sein. Da der Huminsäurebildung allemal Ulminsäurebildung vorausgeht, so erklärt sich auch, warum Salzsäure das Protein bei Luftausschluss nicht blau, sondern nur braun färbt. Das Protein $C_{40}H_{62}N_{10}O_{12}$ giebt unter Aufnahme von 40 $C_{40}H_{24}O_{12} + 5\,N_2H_6 +$ aq.; bei Gegenwart von Salzsäure entsteht daher neben humins. Ammoniak Salmiak, bei der Fäulniss wird Ammoniak frei.

Eigenschaften der natürlichen und künstlichen Humussubstanzen. Ulminsubstanzen sind im Allgemeinen braun, Huminsubstanzen schwärzlich; dieser Unterschied tritt zuweilen erst im pulverisirten Zustande deutlich hervor, ganz vorzüglich aber in den alkalischen Lösungen und den Niederschlägen, welche Metallsalze darin erzeugen. Huminsubstanzen

werden von verdünnten Säuren nicht verändert; Ulminsubstanzen dagegen von denselben bei Luftzutritt in Huminsubstanzen übergeführt. Behufs genauerer Vergleichung ihrer Eigenschaften soll jetzt das humussaure Ammoniak des schwarzen Torfs mit H, das humuss. Ammoniak der Erdart I mit G und das ulmins. Ammoniak mit U bezeichnet werden.

Die Farbe von G im gallertartigen Zustande hält ziemlich die Mitte zwischen H und U. Alle drei sind in kaltem, noch besser aber in kochendem Wasser löslich, G am schwersten, H am leichtesten; die Lösungen haben die Farben der bei 100° getrockneten Substanzen. Alle drei sind in kochendem Alkohol sehr schwer löslich, in Aether und in verdünnter Schwefels. gar nicht. Letztere im conc. Zustande lässt H unverändert, schwärzt aber G und U und löst sie anfänglich etwas auf; Wasser scheidet aus dieser Lösung reichliche braune Flocken bei G, eine mehr zusammenhängende, schwarze, auf der Oberfläche schwimmende bei U aus. — Starke Salpeters. zersetzt alle drei. U und H geben in der Wärme ein hellrothes, später unter Entwicklung von salpetriger Säure mit rother Farbe sich auflösendes Pulver; G dagegen eine blassrothe, mit brauner Farbe in der Säure lösliche Substanz. Vierfach verdünnte Salpeters. löst unter schwacher Gasentwicklung an der Luft G leicht, H schwerer, U sehr langsam mit röthlich brauner Farbe. Zweifach verdünnte Salpeters. erzeugt bei mehrtägiger Einwirkung selbst bei gewöhnlicher Temperatur unter steter Gasentwicklung dieselben rothen Körper, wie conc. Säure. Bei Anwendung grosser Mengen findet dabei Hitzeentwicklung statt, welche die Resultate verändert. — Starke Salzsäure schwärzt U nicht, macht es aber unlöslich in Wasser; bei Anwendung der Wärme färbt sich Salzsäure gar nicht mit H, wenig mit U, mehr mit G. Letzteres verliert dabei Sauerstoff und geht dabei z. Th. in eine lösliche braune Substanz über. — Mit Schwefels. oder Salzs. angesäuerter Alkohol löst alle drei mit dunkler Farbe. — Die wässrige Lösung von G wird durch Oxals. nicht verändert, die von U und H in braunen, schwerlöslichen Flocken gefällt; Phosphors. fällt alle drei; Essigs. und Galluss. nur U; Gerbs. trübt alle drei, aber die Trübung verschwindet durch Wasser wieder; Bernsteins. giebt mit allen dreien braune, im Kochen nicht wieder auflösliche Flocken. — Die Salze der Alkalien fällen alle drei nicht, lösen aber H und G z. Th. leichter auf als Wasser; besonders schwefels., salpeters. und essigs. Kali, welche U kaum lösen. Kohlens. Natron und Kali lösen alle drei äusserst leicht, eben so Eisenvitriol; Manganvitriol nur H und G. Künstliches humins. Ammoniak löst sich in allen jenen Salzen eben so wenig als U, während umgekehrt das ulmins. Ammoniak des braunen Torfs darin ebenso löslich ist, als H und G. Die Löslichkeit in alkalischen Neutralsalzen ist also ein allgemeines Attribut der natürlichen Humussubstanzen, welche

daher nur als polymerisch mit den künstlichen angesehen werden dürfen. — Salpeters. Strontian fällt H reichlich, G weniger, U kaum; letzterer Niederschlag ist leicht, die ersteren schwer in Wasser wiederauflöslich. Chlorcalcium und Chlorbaryum verhalten sich eben so. Alle drei, jedoch auch in der angegebenen Ordnung, werden gefällt von: schwefels. Zink, schwefels. Mangan, schwefels. Eisenoxydul, essigs. Blei, essigs. Kupfer, Chlorplatin, Chlorgold, salpeters. Silber, salpeters. Kobalt, salpeters. Nickel, schwefels. Uranoxyd und salpeters. Quecksilberoxydul. Alle Niederschläge sind mehr oder weniger in reinem Wasser löslich, am leichtesten die mit Eisen und Mangan, am schwersten die mit Blei und Uran.

Der Verf. zieht nun folgende Schlüsse in agronomischer Beziehung:* Nicht Humussäurehydrat oder ein anderes humussaures Salz bietet der Boden der Pflanzen dar, sondern humussaures Ammoniak, im Boden mit andern Basen und Salzen zu Doppelverbindungen vereinigt. Die Fähigkeit der Huminsäure, viel Ammoniak zu absorbiren, macht es möglich, dass aller Stickstoff aus dem Boden kommt (z. Th. auch aus den Quellsäuren). Die Löslichkeit der meisten humuss. Doppelsalze in Wasser, besonders der mit Kali, Kalk, Eisen und Mangan, vermittelt das Gelangen dieser für die Pflanzen z. Th. so wichtigen Metalloxyde in die Säfte; durch freies Alkali wird diese Löslichkeit noch vermehrt, daher der Nutzen von Potasche als Dünger, daher z. Th. der Nutzen faulender Thierstoffe. Der Nutzen des Kalks als Düngmittel scheint vorzüglich darin zu bestehen, dass er Ammoniak aus Salzen frei macht und etwa anwesende freie Säuren sättigt; übrigens ist auch humussaurer Kalk selbst in Wasser löslich. — Die Torfsubstanz enthält die Elemente von einigen At. Wasser weniger, als fruchtbare Dammerdesubstanz; der lange nicht gedüngte Boden 4 gab auch H_2 O weniger, als die Bodenarten 3 und 5; es scheint daher z. Th. hiervon, z. Th. aber auch, wie die Analysen der Erdarten 1 und 2 zeigen, von einem Sauerstoffüberschuss die Fruchtbarkeit mit abzuhängen. Man kann also wahrscheinlich die in obiger vergleichenden Uebersicht aufgeführten Wasseratome über das Radikal C_{40} H_{24} O_{12} hinaus nicht einmal als fertig gebildetes Wasser in der Substanz, wie sie sich im Boden findet, annehmen.

Einwirkung starker Säuren und Alkalien auf die Humussubstanzen. Die erste Wirkung conc. Säuren und Alkalien auf Ulminsubstanzen besteht in der Verwandlung derselben in Huminsubstanzen. Nur erfordern Säuren dabei den Zutritt der Luft, Alkalien nicht. Dabei wird, wenn man auch nur Ulminsäure anwendet, stets durch Wasserbindung z. Th.

---

* Man vergleiche hierüber die bald mitzutheilenden Bemerkungen von Liebig über diesen Gegenstand.

Humin gebildet. Die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ulminsäure entstandene glänzend schwarze, zum Theil in Ammoniak lösliche Substanz bestand aus:

C	64,35	40	64,44
H	4,17	30	3,94
O	31,48	15	31,62
	100,00		100,00

Die natürliche Humussubstanz des Bodens No. 1 löst sich in concentr. Schwefels. mit rothbrauner Farbe; die Lösung wird durch Wasser gefällt, aber der Niederschlag löst sich beim Auswaschen, noch ehe die Schwefels. entfernt ist, völlig wieder auf. Mengt man Schwefels. etwas schnell Ulmin- oder Huminsubstanzen, so erhält man oft eine eigenthümliche schwarze Substanz, welche auch bei fortgesetzter Einwirkung von kochender Salzsäure oder conc. Kalilauge auf dieselbe entsteht. Im letzten Falle muss sie aus der braunen alkalischen Lösung durch Säure ausgefällt werden. Die schwarze Substanz besteht aus:

C	70,79	70,94	70,77	34	70,99
H	4,58	4,50	4,79	26	4,43
O	24,63	24,56	24,44	9	24,58
	100,00	100,00	100,00		100,00

Gleichzeitig bildet sich Ameisensäure. Die schwarze Substanz ist schwer brennbar, verhält sich in vielen Stücken wie Kohle, wird von Chlor nicht angegriffen, giebt mit Salpeters. zwar ebenfalls die unten zu beschreibende Nitrohuminsäure, aber der Rückstand wird nicht roth. — Durch weiter fortgesetztes Schmelzen mit Kalihydrat geht die Zersetzung weiter, die vorige Substanz verliert Wasser, dessen Wasserstoff sich entwickelt, während der Sauerstoff die Ameisensäure zu Kohlensäure oxydirt; man erhält kohlensaures Kali und eine schwarze, in Alkalien unlösliche, kaum brennbare Substanz, deren Zusammensetzung bei 140° folgende ist:

C	77,70	34	78,18
H	4,07	20	3,76
O	18,23	6	18,06
	100,00		100,00

Bei weiter fortgesetzter Einwirkung wird noch mehr Wasserstoff entwickelt; zuletzt erscheint empyreumatischer Geruch. Zu dieser Zeit besteht das schwarze Produkt aus:

C	86,84	34	87,03
H	3,18	14	2,93
O	9,98	3	10,04
	100,00		100,00

Man würde wahrscheinlich zuletzt auf eine Substanz $C_{34} H_8$ kommen, welche indessen auch wieder unter steter Wasserstoffentwicklung sich zersetzen würde, bis aller Kohlenstoff auf Kosten des Kalihydratwassers in Kohlensäure verwandelt wäre. In der That gelang es durch Schmelzen des letzten Produkts mit grossem Ueberschuss von Kalihydrat nichts als kohlens. Kali zu erhalten. Von den erwähnten Produkten ist natürlich nur die Verbindung $C_{34} H_{26} O_9$ als eigenthümlich zu betrachten, während die späteren nur Durchgangsstufen sind.

Einwirkung des Chlors auf die Humussubstanzen. Alle künstliche Humussubstanzen (wahrscheinlich auch die Apoglucinsäure) verhalten sich gleich gegen Chlorgas; man erhält ein chlorhaltiges, ziegelrothes Produkt; als Pulver, wenn man auf in Wasser zertheilte Humussubstanz wirkte, als Gallerte, und zwar weit schneller und leichter, wenn man die wässrige Lösung eines ulmins. oder humins. Alkalisalzes (nicht aber Ammoniak, welches dem Produkte zu hartnäckig anhängt) mit Chlor behandelte. Durch zu lange Behandlung mit Chlorgas wird das ziegelrothe Produkt (Chlorhuminsäure) endlich weisslich, aber beim Auswaschen und Trocknen wieder orangefarbig. — Die etwas ausgewaschene, ausgepresste und getrocknete, ziegelrothe bis orangefarbige Chlorhuminsäure ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht, in Aether gar nicht löslich, eben so wenig in Salpetersäure. Salpetersäure giebt damit die nachher zu beschreibende Nitrohuminsäure. Schwefelsäure wirkt verdünnt gar nicht ein; concentrirt giebt sie eine braunrothe Lösung, aus welcher Wasser braune Flocken (Huminsäure?) fällt. Verdünnte Alkalien lösen die Chlorhuminsäure mit brauner Farbe. Concentr. Kalilauge giebt auch eine braune Lösung, welche sich bei weiterer Einwirkung immer tiefer färbt und endlich durch Säurezusatz Huminsäure fallen lässt. — Die bei 120° getrocknete Chlorhuminsäure besteht aus:

C	50,53	50,80	51,41	32	51,49
H	3,34	3,30	3,35	26	3,41
O	26,26	35,96		17	35,78
Cl	9,87	9,94		2	9,32
	100,00	100,00			100,00

Bei höherer Temperatur verliert sie noch ein Aequiv. Wasser. Das aus der neutralen Lösung des chlorhuminsauren Kali gefällte, ausgepresste und bei 118° getrocknete Barytsalz (welches in grösserer Hitze noch 1 Aequiv. Wasser verliert) besteht aus:

C	43,09	32	42,85
H	3,04	26	2,84
O	29,98	17	29,78
Cl	8,64	2	7,76
BaO	15,25	1	16,77
	100,00		100,00

Die Säure ist also $= C_{32} H_{24} O_{16} Cl_2 +$ aq. 4 At. Huminsäure nehmen also 20 O und 18 Cl auf, um 5 At. Chlorhuminsäure zu bilden; dabei entstehen zugleich 20 At. Salzsäure. Zuweilen bemerkt man auch etwas Ameisensäure. — Das Atomgewicht der wasserfreien Chlorhuminsäure ist $=$ 4638,39.

Bichlorhuminsäure entsteht bei Behandlung einer ammoniakalischen Lösung der schwarzen Torfsubstanz mit Chlorgas. Sie ist tiefer gefärbt und besteht, bei 120° getrocknet, aus:

C	46,00	32	46,09
H	3,40	28	3,30
O	34,48	18	33,92
Cl	16,12	4	16,69
	100,00		100,00

was wahrscheinlich $C_{32} H_{24} O_{16} Cl_4$ zu interpretiren ist.

Sesquichlorhuminsäure enthält man, wenn eine ammoniakalische Lösung der aus der Bodenart 1 erhaltenen Substanz mit Chlorgas behandelt wird, bis sich die ausgefällten braunen Flocken nicht mehr entfärben. Bei 120° getrocknet besteht sie aus:

C	48,84	64	48,64
H	3,59	54	3,35
O	34,62	36	34,81
Cl	12,95	6	13,21
	100,00		100,00

$= 2 (C_{32} H_{24} O_{16} Cl_3) + 3$ aq. — Da sich demnach der Chlorgehalt dieser Verbindungen nach ihrem verschiedenen Wassergehalte zu richten scheint, so würde wahrscheinlich die Substanz des Bodens No. 3 eine Quadrichlorhuminsäure $C_{32} H_{24} O_{16} Cl_8 + 4$ aq. liefern.

Einwirkung der Salpetersäure auf Humussubstanzen. Die künstlichen Humussubstanzen werden, je nach der Concentration der Säure, mit oder ohne Hülfe der Wärme, alle von Salpetersäure angegriffen. Es entwickelt sich viele Ameisensäure und die Substanz färbt sich roth. Erhitzt man dann weiter, so wird die rothe Substanz aufgelöst und unter Gasentwicklung und Entfärbung in Ameisensäure, Oxals. und salpeters. Ammoniak zerlegt. Die rothe Substanz, welche auch bei Behandlung der Chlorhumin-

säure und der Substanz $C_{34} H_{26} O_9$ mit Salpetersäure entsteht, nennt der Verf. Nitrohuminsäure. Sie bildet ein schwer verbrennliches, rostrothes, in Wasser und Alkohol (mit saurer Reaction) gut, in Aether nicht lösliches Pulver, welches von conc. Schwefels. mit blutrother Farbe gelöst, von Salpeters. auf die oben erwähnte Art zersetzt wird. Concentrirte Alkalien entwickeln Ammoniak, Säuren fällen dann eine schwarze Substanz (Huminsäure?). Verdünnte Alkalien lösen die Säure unverändert mit dunkelblutrother Farbe; Metallsalze fällen die neutralen Lösungen bräunlichroth. Chlor scheint aus nitrohumins. Kali Chlorhuminsäure zu fällen. Die bei 120° getrocknete Nitrohuminsäure besteht aus:

C	55,14	55,43	48	54,98
H	3,33	3,49	36	3,37
N		2,98	2	2,67
O		38,10	26	38,98
		100,00		100,00

Das Ammoniaksalz enthielt 51,67 C, 4,33 H, was der Formel $C_{48} H_{32} N_2 O_{24} + 2 N_2 H_8 O$ entspricht. Das Silbersalz enthielt 30,31 p. c. Silberoxyd, was, bei Annahme einer zweibasischen Säure, ein Atomgewicht = 3388 giebt, während die Rechnung 3335 verlangt. Das Bleisalz, aus einer neutralen Lösung gefällt, enthielt:

C	28,97	48	29,93
H	1,88	36	1,83
N	1,80	2	1,47
O	22,67	26	21,23
PbO	44.68	4	45,54
	100,00		100,00

Die wasserfreie Säure ist wahrscheinlich $= C_{48} H_{32} N_2 O_{24}$, da aber die Salze sowohl, als die freie Säure, wenn man sie über 120° erhitzt, mit dem Wasser zugleich Ameisensäure entwickeln, so haben dieselben ebenfalls das Wasser zurückgehalten.

Die von der Nitrohuminsäure abfiltrirte rothe Flüssigkeit enthält Oxals. und Ameisensäure; die erstere ist von kleinen Mengen einer rothen, durch Salpeters. nicht zersetzbaren, in Wasser und Kali mit blutrother Farbe löslichen Substanz begleitet. 2 Aeq. Humin $C_{80} H_{60} O_{30} + O_{44} + N_2$ gebeu $C_{48} H_{36} N_2 O_{26} + 12 (C_2 H_2 O_3) + 4 (C_2 O_3)$.

Durch Behandlung von Humussubstanz mit sehr concentr. Salpetersäure scheint eine an Stickstoff reichere rothe Substanz zu entstehen. Dieselbe enthielt 53,71, 3,44 H, 5,02 N und verbreitete bei 200°, indem sie sich schwärzte, den Geruch nach verbranntem Zucker; aber sie wurde nicht weiter untersucht.

Kocht man die Substanz aus der Erde No. 1 mit vierfach verdünnter Salpetersäure, so löst sie sich z. Th. mit brauner Farbe auf. Die Lösung setzt in der Ruhe und nach Wasserzusatz rothe Flocken ab. Ungelöst bleibt eine röthlichrothe Substanz, welche in ihren Eigenschaften mit jenen rothen Flocken übereinstimmt. Sie ist Nitrohuminsäure, denn sie enthält 54,62 C, 3,55 H, 2,93 N. — Auch die Nitrohuminsäure aus der Substanz des schwarzen Torfes hat dieselbe Zusammensetzung. In der Farbe steht sie zwischen der vorigen und der zuerst erwähnten. — Die braune Flüss. enthält in beiden Fällen ebenfalls Oxals. und Ameisens.; aber auch Nitrohumins., welche in diesem Falle sogar durch Abdampfen gewonnen werden kann, ohne sich gänzlich zu zersetzen. Uebrigens fand sich auch jener rothe, durch Salpeters. nicht zersetzbare, mit Kali ein rothes, lösliches, mit Kupferoxyd ein braunes, unlösliches Sals bildende Körper. (*Bull. des Sc. en Néerlande* 1840. *p.* 1 — 102.)

Marchand über die Milch des Kuhbaums (*Palo de vacca*, *palo de leche*).

Ueber diese Pflanzenmilch existirt bekanntlich eine Untersuchung von Boussingault und Rivero (*Ann. de Ch. et de Phys. XXIII. p.* 210. Fechners Pflanzenanalysen S. 201), welche der Verf. seiner Abhandlung hat vordrucken lassen, und eine von Solly (Centralbl. 1838. S. 103), welche der Verf. nicht gekannt zu haben scheint. Solly's Galactin scheint nach den Untersuchungen des Verf. auch ein Gemenge gewesen zu sein; doch erkannte dieser schon seine Verschiedenheit vom Wachse.

Der Verf. erhielt sein Material durch Herrn v. Olfers, der es aus Caracas erhalten hatte. Die ganze Menge der Substanz betrug ungefähr 10 Grammen; sie konnte also nur benutzt werden, um namentlich die Natur ihrer beiden merkwürdigsten Stoffe zu erforschen, die des Wachses und des sogenannten thierischen Faserstoffes.

Das Ansehen der Masse war nicht mehr das einer homogenen Milch, sondern klumpig und zusammengeballt, ähnlich dem weissen Käse, welcher in wenig Wasser vertheilt ist. Als der Kork geöffnet wurde, drang eine sehr geringe Masse Kohlensäure heraus, welche einen schwach weinigen und zugleich sauren, aber durchaus nicht fauligen Geruch besass. Das Gefäss wurde augenblicklich sehr sorgfältig verschlossen. Als es nach einer Stunde wieder geöffnet wurde, drang eine grosse Menge Kohlensäure heraus, mit einer sehr bedeutenden Gewalt, und nun ging an der offenen Luft die Kohlensäurebildung so kräftig vor sich, dass fast die ganze Menge der Sub-

stanz dadurch aus dem Gefäss getrieben wurde. Zu gleicher Zeit entwickelte sich ein stärkerer saurer, etwas weiniger Geruch, welcher überdies sehr an den Geruch von saurer Milch erinnerte. Die Flüssigkeit reagirte deutlich sauer, doch rührte dies nur von der darin enthaltenen Kohlensäure her; denn als sie mit Alkohol verdünnt wurde und einige Zeit der Luft ausgesetzt war, verschwand die saure Reaction völlig.

Lässt man kleine Quantitäten an der Luft liegen, so trocknen sie bald zu einer braunen Masse zusammen, welche nach der Einäscherung einen Rückstand hinterlässt, in dem man Magnesia, Kalk, Kieselerde, aber kein Natron zu entdecken vermochte. Phosphorsäure befand sich gleichfalls darin.

Die ganze übrige Menge der Substanz wurde mit absolutem Weingeist einige Tage lang kalt digerirt; dabei färbte sie sich schwach röthlichbraun; der abfiltrirte Alkohol besass gleichfalls diese Farbe in sehr geringem Grade. Nachdem die Masse mit kaltem Alkohol vollständig erschöpft war, wurde sie auf dem Filter bei 60° getrocknet.

Der kalte alkoholische Auszug wurde im Wasserbade bis auf $\frac{1}{6}$ abdestillirt und sodann an der Luft der Selbstverdünstung überlassen. Er trocknete zu einem durchsichtigen Eiweiss ein, welches an einzelnen Stellen bräunlich gefärbt war. Diese dunkleren Stellen waren etwas hygroskopisch, besassen einen ekelhaft süssen Geschmack, einen sehr penetranten Geruch nach Buttersäure und reagirten schwach alkalisch. Kochendes Wasser, welches den Firniss erweichen machte, zog diese fremde Substanz vollständig aus. Aus dem Auszuge wurde durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine flüchtige Säure abgeschieden, welche in dem Geruche eine ungemein grosse Aehnlichkeit mit der Buttersäure hatte; es konnte sogar durch Destillation der an Natron gebundenen Säure mit Alkohol und Schwefelsäure eine Flüssigkeit erhalten werden, welche mit dem Butteräther die grösste Aehnlichkeit besass. Die Säure war meist an Magnesia gebunden und enthielt keinen Stickstoff.

Der firnissartige Rückstand war durch Behandlung mit kochendem W. völlig undurchsichtig geworden, hatte das Ansehen von gebleichtem Schellack erhalten und zeichnete sich durch seinen Atlasglanz aus. Das Harz schmilzt bei 100° und kann bis 150° erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Anfangs trägt es den Geruch der flüchtigen Säure noch an sich, der aber durch wiederholte Behandlung mit kochendem Wasser verschwindet. Es wurde bei 108° getrocknet und der Analyse unterworfen.

C	79,84	10 =	764,35	79,27
H	10,82	16 =	99,84	10,35
O		1 =	100,00	10,38
			964,19	100,00

Die Substanz, welche mit kaltem Alkohol erschöpft war und eine etwas röthliche Farbe angenommen hatte, wurde nun zuerst mit schwachem siedenden Weingeist ausgezogen. Dieser schied eine zweite harzartige Verbindung daraus ab, welche zu krystallinischen Rinden eintrocknete, erst über 108° schmolz und in der äussern Erscheinung ungefähr dem Euphorbiumharze ähnlich war. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

C	83,52	83,74	20	1528,70	83,62
H	10,96	10,92	32	199,67	10,91
O			1	100,00	5,47
				1828,37	100,00

Die zurückbleibende Masse bestand nun aus den Substanzen, welche Boussingault und Mariano de Rivero als das Wachs und die thierische Substanz bezeichnet haben. Sie wurde mit absolutem kochenden Weingeist erschöpft, bis nur noch eine röthliche faserstoffähnliche Masse zurückblieb. Der Alkohol ward im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand der Selbstverdunstung überlassen. Es schossen bald körnige, sehr weisse kleine Krystalle an, welche das Wachs des Kuhbaumes darstellen sollten. Im Aeussern hatten dieselben durchaus keine Aehnlichkeit mit irgend einem Wachse. Durch Reiben wurde es ziemlich elektrisch und schmolz erst bei mehr als 110° C. Kaustische Alkalien verseiften es nicht im Geringsten, während die übrigen sogenannten Pflanzenwachse diese Eigenschaften nicht zeigen; so wird namentlich das japanische Blumenwachs vollständig und leicht verseift. Die Produkte der trocknen Destillation stimmten auch vielmehr mit denen der Harze überein, als mit denen eines Wachses. Bei diesen ist die Paraffinbildung immer sehr hervortretend, während sie in diesem Falle gar nicht bemerkt werden konnte. Die Zusammensetzung der Verbindung gab den deutlichsten und entscheidendsten Beweis, dass gar kein Grund vorhanden sei, sie als eine Wachsart zu betrachten.

C	86,27	86,19	50	3821,75	86,21
H	11,60	11,61	82	511,66	11,54
O			1	100,00	2,25
				4433,41	100,00

Der röthliche Rückstand war nun endlich die Substanz, welche gewissermassen den interessantesten Stoff der Milch ausmachte. Sie wurde wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, wobei sie nicht schmolz, sondern nur erweichte. Das wässrige Extract wurde eingedampft; es enthielt Salze, die meistens aus Magnesia und Kalk bestanden, welche an Phosphorsäure, nicht an Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gebunden waren. Ausserdem fand sich ein wenig Essigsäure darin und dieselbe, welche oben als Buttersäure bezeichnet wurde.

Beim Trocknen wurde die Substanz dunkel, war unlöslich in Alkohol, in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, erweichte sich mit Aether, quoll darin auf und verhielt sich mit einem Worte genau so wie Kautschuk. Da dieser Stoff von Boussingault und Rivero namentlich geläugnet wird und es eben dieser auch sein musste, den sie als thierischen Faserstoff bezeichnen, so untersuchte man ihn noch sorgfältiger. Weder durch Kochen mit Kalihydrat, noch durch Schmelzen mit kaustischem Kali konnte mehr als eine Spur von Ammoniak entwickelt werden. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche schmolz die Masse, schäumte auf, stiess den sehr charakteristischen Kautschukgeruch aus und verbrannte mit hellleuchtender, stark russender Flamme. Der Rückstand bestand namentlich in phosphorsaurer Magnesia, welcher ein wenig kohlensaure Magnesia beigemischt war. Auch diese Verbindung unterwarf man der Analyse.

C	81,10	40	3057,40	81,11
H	11,02	66	411,82	10,92
O		3	300,00	7,97
			3769,22	100,00

Man hat alle Ursache, diese Zusammensetzung nicht für die des unveränderten Kautschuks zu halten. Die Substanz war bei 100° 2 Stunden lang getrocknet worden und hatte nichts mehr an Gewicht abgenommen. Die physikalischen Eigenschaften stimmten sehr mit denen des Kautschuks überein; es zog sich in lange elastische Fäden und blieb an den Körpern haften.

Da man nun diesem Stoffe, wenigstens entschieden, nicht die Eigenschaften des thierischen Faserstoffes zuschreiben konnte und die anderen Verbindungen gleichfalls nicht das Geringste davon zeigten, so suchte man diese Verbindung unter den anderen Bestandtheilen auf. Keiner entwickelte, mit Kali behandelt, Ammoniak, sondern sie zeigten durchaus die Eigenschaften der Harze. Auch in dem wässrigen Auszuge des ersten alkoholischen war kein Ammoniak aufzufinden; eben so wenig hatte die durch die Gährung gebildete Kohlensäure eine Spur eines ammoniakalischen Geruches an sich.

Nach dieser Untersuchung würde die Milch des Kuhbaumes nun bestehen aus: Wasser, gährungsfähigem Zucker, Kalkerde, Magnesia, gebunden an Phosphorsäure, Essigsäure (Spuren) und Buttersäure (?), Harz $C_{10} H_{16} O_1$, Harz $C_{20} H_{32} O_1$, Harz $C_{50} H_{82} O_1$, sogenanntem Wachs (Galactin Solly's?), kautschukähnlichem Stoff $C_{41} H_{66} O_3$.

Wir finden also in der Milch des Kuhbaumes nur diejenigen Stoffe, welche die Milchsäfte der Pflanzen überhaupt zeigen, namentlich aber wenig Eiweissstoff und viel kautschukähnliche Substanz. Die Harze gehören alle zu den Verbindungen, welche dem Radical $C_5 H_8$ angehören.

1) Harz $C_{10} H_{16} O = 2 (C_5 H_8) + O$. Es ist dieselbe Zusammensetzung, welche das Copaivaharz besitzt. (Nach Hess ist dies indessen nach $C_{40} H_{62} O_4$ zusammengesetzt.)

2) Harz $C_{20} H_{32} O_1 = 4 (C_5 H_8) + O$. Diese Zusammensetzung besitzt nach Martius das Kampheröl. In dem Wachse von *Ceroxylon andicola* fand Boussingault ein Harz, welchem er gleichfalls die Formel $C_{20} H_{32} O$ zuschreibt.

Vielleicht ist Mulder's Anthiarharz auch dasselbe.

3) Harz $C_{50} H_{82} O = 10 (C_5 H_8) + H_2 O$. Diese Zusammensetzung weicht so sehr von denen ab, welche die Wachsarten besitzen, dass man diesen Stoff durchaus nicht dahin rechnen darf. Seine Entzündlichkeit und sein Brennen mit heller Flamme macht ihn, wie Boussingault meint, wahrscheinlich anwendbar zur Lichtfabrication.

4) Kautschukähnlicher Stoff $C_{40} H_{66} O_3 = 8 (C_5 H_8) + H_2 O + O_2$. Die auffallende Aehnlichkeit, welche diese Verbindung mit dem Kautschuk hat, würde veranlassen zu glauben, dass sie wirklich Kautschuk wäre. Nach Faraday's Untersuchungen indessen enthält derselbe keinen Sauerstoff. Es ist aber möglich, dass der Kautschuk in dem Zustande, wie er in den Milchsäften enthalten ist, die Fähigkeit besitzt, sich sowohl mit Wasser als mit Sauerstoff zu verbinden und auf diese Weise eine Verbindung zu erzeugen, welche in ihren Eigenschaften an ihren Ursprung erinnert. Diese Ansicht würde ganz mit den Versuchen von Fourcroy übereinstimmen, nach welchen der Kautschuk sich aus den Milchsäften durch die oxydirende Einwirkung der atmosphärischen Luft niederschlägt. *(Jour. für pr. Chem. XXI. p. 43 — 54.)*

Ueber die Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel, von Dupré.

Bekanntlich lassen sich Phosphor und Schwefel in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, es ist aber bis jetzt noch nicht gelungen, eine chemisch bestimmte Verbindung beider auf diesem Wege zu erhalten. Der Verf. hat auf anderem Wege zwei solche dargestellt $= P_2 S$ und PS_3.

Er bringt in einen trocknen Ballon eine Portion Steinöl, setzt ihn dann auf eine Waage und äquilibrirt ihn durch Gewichte, bringt darauf gut abgetrocknete Stückchen reinen Phosphor hinein, deren Gewicht sich durch die Gewichtszunahme des Ballons ergiebt, und endlich Schwefel in für sich abgewogenen, frisch geschmolzenen, ganz trocknen Stückchen. Dann erhitzt er den Ballon vorsichtig. Das Steinöl wird dabei nicht zersetzt, auch tritt

nie eine Explosion ein. Phosphor und Schwefel lösen sich langsam auf und vereinigen sich unmittelbar zu einer hellgelben, klaren Verbindung. Wasserfreies Terpentinöl lässt sich nicht anwenden, da es zersetzt wird, einen unerträglichen Geruch annimmt und unreine Verbindungen liefert.

Der Verf. bildete so Verbindungen = PS, $P_{1\frac{1}{2}}$ S und P_2 S. Keine von allen wurde bei — 4° ganz fest. Die beiden ersten enthielten hellgelbe, spaltbare, bei 80° schmelzbare Krystalle einer bestimmten Verbindung; die dritte blieb ganz flüssig; sie stellt die eine, die Krystalle die andere Verbindung von Schwefel und Phosphor dar.

Das Schwefelperphosphür P_2 S ist flüssig, hellgelb, durchscheinend, raucht an der Luft weniger als Phosphor, ist aber leichter entzündlich als dieser, leuchtet im Dunkeln an der Luft, hat ein spec. Gew. = 1,80. Es befleckt Fliesspapier und hängt sich an andere Körper an. Sauerstoff zieht es unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung an und verbrennt dabei zu Phosphorsäure und schwefliger Säure. Bei — 19° wird es fest, zerfliesst aber erst bei + 5 — 6° wieder. Wasser, selbst luftfreies, wird in Berührung damit milchig, besonders in der Wärme. Die im Wasser suspendirte weisse Substanz wurde nicht näher untersucht. Man muss es unter Steinöl aufbewahren. Man erhält es auch, wenn man, anstatt genau 392 Theile Phosphor auf 201 Th. Schwefel zu nehmen, 2 Th. Phosphor mit 1 Th. Schwefel auf die angegebene Art vereinigt und das Produkt durch Gemsenleder presst.

Das Schwefelprotophosphür bildet hellgelbe, durchsichtige, bei 80° noch feste, bei 100° nicht völlig flüssig werdende Krystalle von 2,02 spec. Gew. An der Luft raucht es wenig, leuchtet auch nur schwach im Dunkeln. Auf Wasser wirkt es nicht. Bei seiner Bereitung wendet man am besten 1 Th. Schwefel auf $1\frac{1}{2}$ Th. Phosphor an. Bei mehr Schwefel erhält man nur dann gute Krystalle, wenn man sehr langsam abkühlt. Durch öfters erneutes Filtrirpapier trennt man die Krystalle von dem flüssigen Prophosphür. Nach der Analyse mittels Salpetersäure ist es = PS_3.

Die früher angegebenen Bereitungsarten geben die Schwefelphosphüre nicht rein. Faraday bemerkte schon, dass Ammoniak eine fremde Substanz auszog und sie schmelzbarer machte. Diese Substanz hält der Verf. für Wasserstoff und für die Ursache, welche es möglich macht, dass die beiden Schwefelphosphüre in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, wodurch die Schmelzbarkeit des von Thénard, Pelletier und Faraday dargestellten Prophosphürs so verringert wurde. *(Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII. Avr. 1840. p. 435—442.)*

Analysen mehrer Bitume, von Boussingault.

Zähes Bitum von Bechelbronn, welches bei 230° ein Oel von den Eigenschaften des Steinöls entwickelt; besteht aus:

C	88,6	88,2	88,2
H	12,3	12,5	12,7
	100,9	100,7	100,9

Jungfernpech *(Bitume vierge)* von Bechelbronn, braun, halbfest. Besteht aus:

C	88,3
H	11,1
N	1,1
	100,5

enthält jedoch wahrscheinlich auch etwas Sauerstoff.

Erdöl von Hatten, quillt aus einer in die tertiären Schichten gemachten Bohröffnung; ist sehr flüssig, dunkelbraun, von steinölähnlichem Geruche, ohne Rückstand verbrennlich. Es besteht aus:

C	88,70
H	12,60
N	0,40
	100,00

Fester Asphalt von Coxitambo in Peru, wurde so analysirt, dass man ihn auf einem Platinblechstreifen in die Verbrennungsröhre legte und einen Strom Sauerstoffgas darüber leitete. Dies gestattete eine genaue Bestimmung der Asche, welche 1,1 p. c. betrug. Die verbrennliche Substanz bestand aus:

C	88,63	88,70
H	9,69	9,68
N u. O	1,68	1,62
	100,00	100,00

(Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII. Avr. 1840. *p.* 442—445.)

Kleinere Mittheilungen.

Blaues Feuer mit salpetersaurem Kupfer. Anstatt des so äusserst leicht sich zersetzenden Kupferammoniaks bei blauem Feuer leistet nach Leykauf salpetersaures Kupfer, mit Ueberschuss von Kalk gefällt, die vortrefflichsten Dienste, da hierbei nicht nur das Kupfer, sondern auch der Kalk eine blaue Färbung der Flamme bedingt. *(Journ. für prakt. Chem. XIX. S.* 126.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

24. October 1840. № 44.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Einwirkung der schwefligen Säure auf Untersalpetersäure, von F. de la Provostaye. — Benzoësäuregehalt des Guajakholzes, von Jahn. — Neuer Jodkohlenwasserstoff, von Johnston. — Einwirkung des Glases auf Metalle, von Knox.

Kl. Mitth. Weisser Präcipitat der *Ph. Bor.*

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Untersalpetersäure, von F. de la Provostaye.*

Ueber die Theorie des Schwefelsäurebildungsprocesses scheint man noch nicht ganz einig zu sein. Auch nicht über die Natur der sich in den Bleikammern absetzenden Krystalle. Clément und Désormes hielten diese für schwefels. Stickstoffoxyd — was auch neuerdings A. Rose bestätigte. Damit verträgt sich jedoch nicht die Erfahrung Gay-Lussacs, dass diese Krystalle bei Zersetzung durch Wasser in sauerstofffreier Atmosphäre rothe Dämpfe geben. Daher hat man sie später als Verbindungen von Schwefelsäure mit salpetriger Säure oder der durch Dulong aufgestellten Untersalpetersäure (salpetrige Salpeters. Berzel.) $N_2 O_4$ angesehen. Gaultier de Claubry giebt den künstlich durch Verbindung beider Säuren entstandenen Krystallen die Formel $5 SO_3$, $2 N_2 O_3$, 4 aq. Henry fand darin 68,80 Schwefelsäure, 13,07 salpetrige Säure und 18,93 Wasser $= 5 SO_3$, $N_2 O_3$, 5 aq. Berzelius und Bussy schlossen sich der letztern Ansicht an, nach der Schwefelsäure ein Gemenge von Stickstoffoxyd mit Sauerstoff in der zu Bildung salpetriger S. erforderlichen Proportion ohne Rückstand absorbirt, dagegen flüssige Untersalpetersäure in salpetrige Säure, welche absorbirt wird, und Salpetersäure zersetzt.

* Es ist zu bemerken, dass dem Verf. die kürzlich mitgetheilte verwandte Abhandlung von A. Rose nicht bekannt gewesen sein kann.

D. Red.

Trocknes schwefligsaures Gas wirkt nicht auf die trocknen rothen Dämpfe der Untersalpetersäure. Der Verf. suchte beide flüssig zusammen zu bringen. Zu dem Ende brachte er Schwefelsäurehydrat und Quecksilber in eine kleine Retorte, an deren Hals eine über 3 Fuss lange Röhre mit frisch geglühtem Chlorcalcium angefügt war. Diese Röhre ging zuletzt durch eine Verengerung in zwei hufeisentörmige Biegungen über, deren erste in eine Kältemischung tauchte, um die schweflige Säure zu condensiren; die zweite, nicht so tief herabsteigende sollte die aus salpetersaurem Blei durch Destillation gewonnene rauchende Salpetersäure aufnehmen, und war zu dem Ende ihr nach aufwärts gerichteter freier Schenkel etwas ausgezogen und mit einem kleinen Trichter versehen. Hatte man nun in der ersten Krümmung genug condensirte schweflige Säure, so brachte man in die zweite eben so viel Untersalpetersäure, brach das doppeltgekrümmte Röhrenstück ab, schmolz das erste ausgezogene Ende zu, brachte das andere unter einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder und mengte beide Flüssigkeiten durch Schütteln. — Es trat keine merkliche Reaction ein, nur Spuren einer weisslichen Substanz bildeten sich, aber Alles verwandelte sich in Gasgestalt und die unverbundenen Gase traten in den Cylinder. — Schmolz man dagegen beide Enden zu, so dass sich kein Gas entwickeln konnte, so sah man, dass sich unter diesem Drucke die Flüssigkeit trübte und einen sich immer mehrenden gelblichweissen Körper absetzte, wobei eine Erwärmung um mehrere Grade statt fand. $\frac{9}{10}$ der Flüss. wurde auf diese Weise fest, nur eine kleine Menge grünlicher Flüss. blieb übrig, welche beim Oeffnen der Röhre unter einer Explosion und Entwicklung rother Dämpfe verschwand. Man thut daher wohl, dieses Oeffnen in einer Kältemischung vorzunehmen. — Die Untersuchung des festen Produkts hat ziemlich viele Schwierigkeiten.

Nach Oeffnung der Röhre schmilzt man dieselbe von Neuem zu und erwärmt den Inhalt im Oelbade auf 120°. Nun öffnet man wieder, lässt die durch die Wärme ausgetriebenen rothen Dämpfe entweichen und erhitzt langsam bis 217 — 230°, wo die Substanz schmilzt. Sie bildet eine gelbe wasserhelle Flüssigkeit, welche etwa bei der Temp. des siedenden Quecksilbers roth wird, ohne Veränderung destillirt und bei 217° zu einer anfänglich durchsichtigen, weissen, später undurchsichtig und zeisiggelb werdenden Masse erstarrt, die sich indessen bei noch niederer Temperatur wieder in glänzend weisse, seidenartige Büschelchen verwandelt. Die Krystalle der Substanz werden um so schöner, je schneller man die geschmolzene Masse (denn die Destillation ist behufs der Reinigung nicht nöthig) erkältete; sie scheinen regelmässige vierseitige Prismen zu sein. Man kann übrigens die wasserfreie Substanz ohne Gefahr in verschlossener Röhre schmelzen und durch Sublimation hin und her treiben. Hat sie Wasser angezogen, so ver-

hält sie sich anders. — Bei der Analyse ist die grösste Schwierigkeit, jeder Absorption von Feuchtigkeit vorzubeugen. Man schmilzt zu dem Ende die Substanz in einer verschlossenen Röhre, lässt sie bis in das ausgezogene Ende vorlaufen, bricht die Spitze ab und steckt sie in eine trockne, vorher gewogene Röhre, treibt dann durch Erwärmung einen Theil der Flüss. über, schmilzt hierauf beide Röhren schnell zu und bestimmt durch Wägung das Gewicht. — Um den Schwefel zu bestimmen, bricht man von einem solchen Röhrchen in wässriger Ammoniakflüssigkeit die Spitze ab, bedeckt das Glas und lässt das sich entwickelnde Stickstoffoxyd entweichen, verjagt hierauf den Ammoniaküberschuss und fällt die neutrale Flüss. durch Chlorbaryum. Der Niederschlag enthält nun schwefels. Baryt. — Für die Stickstoffbestimmung wendete man folgendes Verfahren an: In den Grund einer langen Röhre von grünem Glase brachte man viel reines kohlens. Bleioxyd, dann 7—8 Centim. lang frisch reducirtes Kupfer, darauf ein Röhrchen mit der Substanz, welches man nach dem Oeffnen mit Kupferspänen füllte und mit der Oeffnung nach hinten gerichtet einbrachte, hierauf 1—2 Centim. Kupferoxyd und endlich wieder 20—22 Centim. Kupfer. Die Röhre wurde mittels eines durchbohrten Korks mit einem Chlorcalciumrohre und dieses wieder mit dem unter den Quecksilberapparat führenden Rohre verbunden. Nun wurde das kohlens. Blei erhitzt, bis alles entweichende Gas vollständig durch Kali absorbirt wurde, dann zuerst das vordere, dann das hintere Kupfer zum Rothglühen gebracht und nun erst die Substanz selbst durch einige Kohlen erwärmt. Das Gas entwickelte sich fast augenblicklich. Zuletzt liess man wieder Kohlensäure durchströmen, bis dieselbe gänzlich von Kali absorbirt wurde. Das Wasser (dessen Menge ganz unbedeutend und nur zufällig war) fand sich im Chlorcalcium, der Stickstoff im Gasapparate. — In einem andern Versuche bestimmte man den Stickstoff auf folgende Weise: Man brachte eine bestimmte Menge der Substanz in den Hintergrund eines gewogenen Röhrchens, welches man dann rechtwinklich bog, auszog, zuschmolz und wog. Dann brach man die Spitze wieder ab, brachte in die Röhre etwas kaltes Quecksilber, liess dann das ausgezogene Ende unter einen Cylinder mit Quecksilber münden, und erhitzte dann mit einer Lampe die Substanz und das Quecksilber. Es entwickelte sich ein Gemenge von schwefliger Säure und Stickstoffoxyd, während schwefels. Quecksilberoxyd zurückblieb. Das Gasgemenge wurde mit Kalium behandelt, welches ziemlich reines Stickstoffgas zurückliess. Nach diesen Versuchen besteht der Körper aus:

S	27,18		2	27,18
N	11,79	12,02	2	11,96
O	61,03		9	60,86
	100,00			100,00

hiernach wäre die Verbindung $= SO_2, N_2O_4 + SO_3$ oder $2\,SO_3\,N_2O_3$.

Die untersuchte Verbindung zerstört die Oberhaut und färbt sie gelb. Sie hat ein spec. Gew. = 2,14. An der Luft zieht sie Wasser an und entwickelt den Geruch nach Untersalpetersäure. In Wasser geworfen entwickelt sie viel Stickstoffoxyd, doch bleibt noch viel neben Schwefelsäure in der Flüss. zurück. Alkalien zersetzen die Substanz ebenfalls. Aetzbaryt wirkt nur in der Hitze; dann entwickeln sich rothe Dämpfe und schwefels. Baryt bleibt zurück. Trocknes Ammoniakgas verwandelt den Körper ohne sonstige Zeichen von Zersetzung oberflächlich in eine harte weisse Rinde. Leitet man es jedoch über die schmelzende Substanz, so bildet sich unter Stickstoffentwicklung schwefelsaures Ammoniak. Salpetersäure, Oxalsäure und Essigsäure zersetzen die Verbindung; Salzsäure giebt damit eine Gold auflösende Flüssigkeit. Conc. Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein; in der Wärme löst sie die Verbindung unzersetzt mit grünlichgelber Farbe (woran man die Gegenwart von Spuren dieser Verbindung in der Schwefels. erkennt); die Lösung destillirt unzersetzt über. Mit wenig Schwefelsäure entsteht eine feste, durchsichtige, grünlichgelbe Verbindung. Der mit Wasser oder mit Schwefelsäure verbundene Körper löst sich in allen Verhältnissen von Schwefelsäure; die Lösungen, welche fest werden, geben alle Krystalle von ähnlicher Form, die um so leichter schmelzen, je mehr sie Schwefels. enthalten, aber, einmal geschmolzen, ihrer Zähigkeit wegen erst bei weit niederer Temp. wieder erstarren. Die concentrirte schwefels. Auflösung färbt mit Indig in der Kälte eine grüne Lösung, die in der Wärme alle Nüanzen von rosa bis dunkelpurpurroth annimmt. — An der Luft zieht die reine Substanz Feuchtigkeit an und zersetzt sich oberflächlich. Dabei bildet sich freie Schwefelsäure und an die Stelle des entweichenden Stickstoffoxyds scheint ein gleiches Gewicht Wasser zu treten. In der Wärme erhält man dann eine Auflösung der Substanz in Schwefelsäure, ganz wie die beschriebenen.

Es ergiebt sich nun, dass $2\,N_2O_4 + 2\,SO_2$ sich unter Abscheidung von N_2O_3, welches, in Verbindung mit überschüssiger Untersalpeters., die grüne Flüss. bildet und beim Zerbrechen der Röhre mit Gewalt entweicht, zu dem beschriebenen Körper vereinigen. Es fragt sich aber, welche von den beiden angegebenen rationellen Formeln für diesen letzteren die richtigere sei. Gegen die erste lässt sich einwenden: 1) dass sich doch z. Th. Schwefelsäure gebildet hat, obgleich man die directe Verbindbarkeit von schwefliger Säure und Untersalpetersäure annimmt; 2) dass man dieselbe Verbindung auch durch Zusammenbringen der Elemente salpetriger Säure mit Schwefelsäure erhält, ohne doch füglich annehmen zu können, dass letztere durch

erstere z. Th. reducirt werde. — In ersterer Beziehung erinnert der Verf., dass die Verbindung SO_2, N_2 O_4 eben so wenig ohne Schwefelsäure bestehen könne, als Rose's Schwefelchlorid. In der That verbinden sich auch, bei Anwesenheit wasserfreier Schwefelsäure, schweflige S. und Untersalpeters. direct ohne Zersetzung. Wenn man in dem zu Anfange beschriebenen Apparate in der ersten Krümmung wasserfreie Schwefels. sich condensiren lässt, darauf etwas wasserfreie schweflige Säure bringt und den Versuch wie früher beschrieben beendigt, so findet die Vereinigung ohne Bildung von grüner Fl'ss. und salpetriger Säure statt; das Produkt hat aber ganz die früher beschriebenen Eigenschaften. — Uebrigens findet zwischen der wasserfreien Substanz und der wasserfreien Schwefelsäure vollständiger Isomorphismus statt, und man kann beide nicht unterscheiden. Nur die erste Formel kann es endlich erklären, warum sich die Substanz in allen Verhältnissen von Schwefelsäure auflöst und die Lösungen bis zu einer gewissen Gränze doch alle Krystalle absetzen. — Die früher von verschiedenen Chemikern untersuchten Krystalle sind solche Verbindungen der wasserfreien Substanz mit Schwefelsäurehydrat gewesen.

Wenn man, wie bei dem neuen Schwefelsäurefabrikationsverfahren, schweflige Säure, Salpetersäure und Wasserdämpfe zusammentreten lässt, so wird die Salpetersäure zersetzt, es bildet sich Schwefelsäure, welche sich in der ersten Vorlagsflasche condensirt; die zweite Flasche fällt sie mit rothen Dämpfen, auch schweflige Säure gelangt dahin und es setzen sich Krystalle darin ab, bis sich auch Schwefelsäure hier condensirt und durch Aufnahme der Verbindung fast ganz in eine schwach grünlichgelb gefärbte krystallinische Masse verwandelt.

Nach der alten Methode lässt man in eine Kammer, deren Boden mit Schwefelsäure bedeckt und welche immer mit Wasserdampf gefüllt ist, ein Gemenge von schwefliger Säure, Stickstoffoxyd und atm. Luft (d. h. Untersalpetersäure in *statu nascenti*) einströmen. In diesem Falle bildet sich die beschriebene Verbindung nur, insofern sie Schwefelsäurehydrat vorfindet; im freien Zustande würde sie schon im Entstehungsmomente wieder durch das vorhandene Wasser zersetzt werden. In der That beruht nun auch der ganze Schwefelsäurefabrikationsprocess darauf, dass schweflige Säure und Untersalpetersäure sich continuirlich verbinden, die Verbindung stets sogleich wieder durch das Wasser in Schwefelsäure und Stickstoffoxyd zersetzt, das letztere aber durch die vorhandene Luft wieder in Untersalpetersäure verwandelt wird. (*Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII. Avr.* 1840. *p.* 362 — 384.)

Ueber den Benzoësäuregehalt des Guajakholzes, von F. Jahn.

Bekanntlich hat Righini aus der Guajakholztinctur durch Magnesia eine Guajaksäure abgeschieden, und Landerer will ebenfalls eine solche Säure als freiwilligen Absatz der Tinctur beobachtet haben. Beim Abdampfen des *Extr. lign. Guaj.* zeigt sich bekanntlich ein Benzoësäure ähnlicher Geruch. — Der Verf. ist der Ansicht, dass Landerer's Säure nur Guajakharz war. Righini's Säure konnte er, wie man weiterhin sehen wird, nicht erhalten. Auch gelang es auf keine Weise, selbst durch Behandlung des Holzes mit Alkalien, die Gegenwart von Benzoësäure im Holze unzweifelhaft darzuthun. Indessen scheint es gewiss, dass dieselbe, masquirt durch die Gegenwart eines flüchtigen, an der Luft sich verharzenden, wahrscheinlich mit Basen verbindbaren und dadurch die Reaction trübenden Körpers, doch in den alkalischen Auszügen vorhanden sei; vielleicht aber bildet sie sich erst durch Zerlegung dieses Körpers und ist im Holze nicht fertig vorhanden. — Die Versuche des Verf. sind folgende:

Das verwendete Holz war erst eine Quantität des gewöhnlich im Handel befindlichen, mit weisseren leichten Stücken (angeblich Splint) gemengten Holzes, dann aber auch wurde blos braunes schweres Holz, wie man dasselbe in besonderer Schönheit aus einer Materialhandlung in Nürnberg in geschnitterem Zustande erhielt, verwendet. Beide haben in den damit vorgenommenen Versuchen keinen bemerkenswerthen Unterschied gezeigt, aber es ist bekannt, dass letzteres ungleich reicher an Harz als das weissliche Holz ist.

Wenn man Guajakholz für sich mit Wasser der Destillation unterwirft, so erhält man ein wasserhelles Destillat, welches unangenehm krautartig riecht und an welchem erst, nachdem es einige Zeit gestanden hat, ein entfernt vanilleartiger Geruch bemerkbar wird. Spuren von ätherischem Oel konnten sonst nicht bemerkt werden, auch wurde Lackmus von diesem W. nicht verändert, und eben so wenig bemerkt man, dass Alkalien seine Farbe verändern.

Wenn Guajakholz mit Wasser unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure destillirt wird, so erhält man auch ein wasserhelles Destillat und eine Spur wenigstens von ätherischem Oel ist, als einzelne kleine Flöckchen in dem Wasser schwimmend, zu bemerken. Das Wasser besitzt ziemlich stark den eigenthümlichen Guajakholzgeruch, riecht aber ebenfalls unangenehm krautartig dabei; das zuerst übergegangene röthet Lackmus nicht, wohl aber das später destillirte. Das mit etwas kohlensaurem Natron versetzte Destillat verändert sich bei diesem Zusatz nicht in der Farbe, und das nach diesem Zusatz verdampfte Wasser hinterlässt zwar eine bräunlichgelb gefärbte Flüs-

sigkeit, aber diese giebt, wenn das überschüssige Natron durch einige Tropfen Essigsäure neutralisirt wird, mit Eisenoxyd- und Kupfersalzen keine Niederschläge, wenn auch die Flüssigkeit in diesem weitverdampften Zustande angenehm aromatisch riecht und die Auflösung des Silbersalpeters gelblichweiss, in kurzer Zeit als schwarzer Niederschlag zu Boden fallend, dadurch getrübt wird.

Wird nun aber Guajakholz mit einem Alkali, z. B. Kalkmilch, gekocht (in welchem Falle kein Ammoniakgehalt — wenn der Versuch in einer Destillirblase gemacht wird — in dem Destillat zu erkennen ist), die Flüss. von überschüssigem Kalk und den dadurch unlöslich zurückgehaltenen Theilen durch Absetzenlassen und Filtriren gesondert und die gelöste Flüssigkeit mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so erhält man schon ein etwas mehr aromatisch riechendes Destillat, an welchem nebenbei zwar auch ein etwas branstiger und krautartiger Geruch zu bemerken ist, aber das Destillat erscheint trübe, später wird es wieder klar und es reagirt sowohl das zuerst, wie das später abgetropfte Wasser deutlich sauer. Wird ein Theil dieses Wassers mit Natron gemischt, so dass letzteres etwas im Ueberschuss vorhanden ist, so färbt sich die Flüssigkeit gelblich oder grünlichgelb, welche Färbung durch weitern Zusatz von diesem Wasser, so dass das Alkali neutralisirt wird, wiederum verschwindet, ohne dass aber eine Trübung in einem oder dem andern Falle entsteht. Beim Verdampfen des in solcher Weise neutral gemachten Wassers trübt sich dasselbe indessen etwas und färbt sich bei weiterm Verdampfen nur mehr braun. Die bis zu einem kleinen Volumen verdampfte Flüssigkeit reagirt dann wieder etwas alkalisch, wird sie nach Neutralisation dieses Alkaliüberschusses mittels Essigsäure von den trübenden Theilen abfiltrirt (welche in einer harzigen Substanz bestehen) und mit Reagentien geprüft, so zeigt sich, dass sie mit Eisenchlorid einen röthlichgelben, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen grünlichblauen und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen flockigen (nach mehren Stunden) braun und schwarz sich färbenden Niederschlag giebt, welches sichtbare Anzeichen von Benzoës. oder einem verwandten Körper sind.

Die Flüssigkeit, welche nach Abdestillation des Wassers aus einem in der geschilderten Weise mit Kalk und Schwefelsäure behandelten Guajakholzabsud nach Absatz des ausgeschiedenen Gypses und des damit zugleich gefällten Harzes (von welchem aber der Kalk wenig zurückhält) übrig bleibt, riecht angenehm vanillenartig und sieht trübbraun aus. Sie zeichnet sich, wie das davon abdestillirte Wasser, dadurch aus, dass Zufügung von freiem Alkali eine grünlichgelbliche Farbe hervorruft, wobei sich die Flüssigkeit mehr aufklärt, während diese Färbung beim Neutralisiren derselben mit einer Säure unter Trübwerden der Flüssigkeit wieder verschwindet. Sie wurde,

indem man eine Auflösung von kohlensaurem Natron zugab, bis deutliche alkalische Reaction eintrat, bis zu einem geringen Volum verdampft, dann filtrirt, wiederholt bis zum Kochen erhitzt und mit Schwefelsäure übersättigt, aber die heisse, klar abfiltrirte Flüssigkeit setzte selbst nach mehren Tagen keine Krystalle von Benzoësäure ab, sondern noch weiter verdampft, schied sich auf ihrer Oberfläche eine schwarzbraune Haut ab, und die von dieser abfiltrirte Flüssigkeit bedeckte sich aufs Neue mit dieser Haut, je weiter verdampft wurde. Mit ihr sonderten sich zuletzt kleine Krystalle ab, diese bestanden in kleinen Nadeln und man glaubte, sie dem grössten Theile nach für Benzoësäure halten zu dürfen. Auch lieferte die Flüssigkeit, wenn man diese Absätze mit Wasser auskochte und abfiltrirte, mit den eben angeführten Reagentien dieselben auf Benzoësäure deutenden Niederschläge. Bei näherer Untersuchung fand sich, dass noch eine beträchtliche Menge von Schwefels. in der Flüssigkeit vorhanden war, und als man versuchte, die krystallinische Masse im Platinlöffel zu verflüchtigen, so verbreitete sie zwar einen angenehm aromatischen, dem Storax ähnlichen Geruch, indem sie sich schwärzte; bei weiterer Erhitzung wurde sie aber wieder weiss und ihre Menge verringerte sich nur wenig, worauf sich dieser Rückstand als schwefelsaures Natron auswiess.

Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn Guajakholz statt mit Kalkmilch mit einer Auflösung von kohlens. Natron behandelt wird. Setzt man einem in solcher Weise gefertigten Absud bis zur sauren Reaction Schwefelsäure hinzu, so erhält man indessen einen sehr starken Niederschlag von weissgelbem Harz. Wird nun die Flüssigkeit noch heiss von diesem Harze abfiltrirt und entweder für sich oder unter Sättigung mit kohlens. Natron (um die Benzoësäure nicht zu verflüchtigen) verdunstet, und für letzteren Fall gegen das Ende des Verdampfens wieder mit freier Schwefelsäure begabt, so erhält man ebensowenig rein ausgeschiedene Benzoësäurekrystalle, wohl aber einen sich eben so wie vorhin verhaltenden, durch den auch hier wieder hervortretenden, unlöslich werdenden Körper, braun oder schwarz gefärbten Krystallabsatz mit angenehm aromatischem Geruch.

Nahm man zur Sättigung des freien Kalks und zur Trennung der vermuthlich damit verbundenen Benzoësäure (wenn nämlich Guajakholz mit Kalkmilch gekocht worden ist) statt der Schwefelsäure — Salzsäure, so war man auch nicht glücklicher.

Ein spirituöser Guajakholzauszug lässt, wenn starker Alkohol dazu genommen und sehr weit verdampft wird, und selbst da nicht vollständig, alles Harz aus seiner Auflösung sich absondern. Ist nun noch Weingeist in einem solchen Auszuge, so bleibt auch mehr oder weniger Harz gelöst; wenn dann nach unvollkommnem Verdunsten des Alkohols und nach Absonderung des

theilweise geschiedenen Harzes Magnesia zugefügt und wieder verdunstet wird, während man Schwefelsäure zusetzt, so scheidet sich auch wiederum Harz aus, indem der Alkohol immer mehr aus der Flüssigkeit schwindet. In dem in solcher Weise entstandenen Absatze hat der Verf. aber nichts Krystallinisches erkennen können, und eben so wenig ist er im Stande gewesen, durch Wiederauflösung desselben in Alkohol und Verdunsten des Lösungsmittels Krystalle zu erhalten. — Wird eine solche Guajakholztinctur aber unter Zusatz von Wasser verdampft, wodurch sämmtliches Harz daraus gefällt wird, so erhält man, wenn die Flüssigkeit heiss abfiltrirt wird, ein beim Erkalten sich nur wenig gelbtrübendes Filtrat, welches dann beim Zusatz von Magnesia sich eben so wie durch Natron oder Kalk höher gelb färbt, bei der Uebersättigung mit Schwefelsäure sich wieder mehr entfärbt, aber es entsteht beim Erkalten kein auf Benzoësäure deutender Niederschlag, und die nun weiter verdampfte Flüssigkeit liefert dieselben braunen Absätze, hier mit Bittersalzkrystallen durchwachsen.

Wenn man nun versucht, diese in einer oder der andern Weise erhaltenen Absätze dadurch zu reinigen, dass man dieselben in kochendem Wasser löst oder auskocht, wodurch sich das in der Kälte festgewordene Harz erweicht und die in demselben eingeschlossenen Krystalle an das Wasser abgiebt, so erhält man zwar eine weniger als vorhin gefärbte Flüssigkeit, aber aus der heiss filtrirten und nun erkaltenden Auflösung schiessen keine der Benzoësäure ähnlichen Krystalle an. Die Flüssigkeit trübt sich zwar, aber das dadurch entstehende Sediment besteht wiederum in einer harzigen Substanz, die sich in Alkohol löst und an welcher keine auf Benzoësäure deutende Reaction bemerkt wird. Die übergehende Flüssigkeit sieht blass braungelb aus, aber wenn sie verdampft wird, um sie zu concentriren, so treten dieselben Erscheinungen ein, wie sie im Vorigen beschrieben sind. Die Flüss. färbt sich nämlich immer mehr braun und eine neue Menge von Harz überzieht dieselbe in Form eines Rahms, mit welchem zugleich Krystalle wie früher sich absondern. Eine wiederholte Auflösung liefert dasselbe Resultat, so dass es wegen dieses fortwährenden Verharzens des eigenthümlichen Extractivstoffs nicht möglich ist, die Krystalle rein von andern Beimischungen zu erhalten, und das wiederholte Auflösen und Verdampfen, wobei sich immer ein stark aromatischer vanillenartiger Geruch entwickelt, bringt den Nachtheil, dass die Reaction der Flüssigkeit auf Eisenchlorid und Kupfervitriol, wozu natürlich immer erst die freie Säure der Flüssigkeit mit einem Alkali neutralisirt werden muss, nach und nach verschwindet, indem jedenfalls die geringe Menge an Benzoësäure, wie dies schon von mehrern Chemikern in andern Fällen beobachtet worden ist, sich beim Verdampfen des Wassers mit verflüchtigt.

Nimmt man statt des Wassers zur Reinigung Alkohol, so bleiben natürlich die Gyps-, Glaubersalz- und Bittersalzkrystalle zurück, aber man bekömmt dann eine, wegen des aufgelösten Harzes, stark braungefärbte Flüss., welche das Eigenthümliche hat, dass ein Theil des Harzes, wenn man auch Anfangs sogleich Wasser zufügt, um dessen Sonderung zu bewirken, nach dem Verdampfen des Alkohols jedenfalls unter Mitwirkung des in der Mischung befindlichen Extractivstoffs gelöst bleibt und die Auskrystallisation der Benzoësäure verhindert, aber auch die extractiven Beimischungen schienen der Absonderung der Benzoësäure aus der Flüssigkeit entgegen zu wirken. Sucht man eine alkoholische Auflösung ohne Zusatz von Wasser durch Verdampfen zu concentriren, um die Ausscheidung von Benzoësäure zu befördern, so sieht man hier weder in einem noch dem andern Grade des Verdampfens Benzoësäure in Krystallen sich ausscheiden, selbst wenn die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit tagelang bei Seite gesetzt wird. Sehr weit verdampft nimmt sie dann Syrupsconsistenz an, bleibt aber klar und trocknet zuletzt gleich einem andern Extracte mit Harzgehalt zu einer sich in der Wärme erweichenden, in der Kälte aber brüchig und spröde werdenden Masse aus; das Schlimmste ist aber auch hier, dass man solche Flüssigkeiten eben so wenig lange kochen oder mehrmals auflösen und verdampfen darf, ohne die Substanz, welche die Eigenschaften der Benzoësäure zeigt, aus dem Auflösungsmittel zu verlieren.

Da in andern Fällen unreine Benzoësäure durch Salpetersäure von fremden Beimischungen gereinigt werden kann, ohne dass die Benzoësäure durch die Salpetersäure zerstört werden soll, so versetzte man einen Theil eines solchen krystallinischen Absatzes, nach seiner Wiedererweichung durch kochendes Wasser mit Salpetersäure. Die Flüssigkeit färbte sich anfänglich mehr braun und es löste sich in der Säure auch jener in Wasser unlösliche Antheil von Harz, indem er, soweit er zunächst nur mit den Dämpfen der S. in Berührung kam, blaugrün anlief, welche Färbung aber verschwand und nicht wieder erschien, als die Säure selbst ihn benetzt hatte (woraus seine Identität mit dem gewöhnlichen Guajakharz hervorgeht), nach fortgesetzter Erwärmung verschwand die braune Farbe der Flüssigkeit, indem sich reichlich Salpetergas entwickelte, und diese blieb fast gänzlich klar und nur wenig goldgelb gefärbt zurück. Nach 2 Tagen hatten sich kleine reine spiessige Krystalle darin gebildet, sie bestanden aber bei weiterer Prüfung in nichts als Gypskrystallen und in der Flüssigkeit selbst war alle Reaction auf Benzoësäure, auch der angenehm aromatische Geruch derselben verschwunden.

Den bei Behandlung mit kohlensaurem Natron erhaltenen Krystallabsatz unterwarf man einer Reinigung mit Kohle. Die Flüssigkeit verlor, nachdem sie eine Viertelstunde gekocht worden war, den eigenthümlichen Geruch zwar

wenig nur, und nach dem Filtriren sah sie etwas weniger gefärbt aus, allein beim weitern Verdampfen, um daraus Krystalle zu erhalten, färbte sie sich wiederum braun, und es war sichtbar, dass hierdurch die fremden Beimischungen nicht entfernt werden konnten. — Auch wurde noch eine Reinigung mittels essigs. Bleies versucht, allein mit dem benzoës. Blei fielen zugleich die übrigen extractiven Beimischungen, indem sich eine solche Auflösung völlig entfärbte, nieder. Nach der Behandlung des Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff erhielt man zwar eine fast wasserhelle Flüssigkeit, allein sie färbte sich wieder während des Verdampfens und bei weiterer Concentration musste man die Bemerkung machen, dass auch hier alle Reaction auf Eisenchlorid und Kupfersalz verschwunden war.

Wenn das Harz, welches man erhält, wenn ein Guajakholzabsud mit Natron gekocht und die hierbei erhaltene Flüssigkeit mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure präcipitirt wird, mit Aetzlauge behandelt wird, so erhält man Flüssigkeiten, welche mit Eisensalzen bläulichschwarze, mit Kupfersalzen lichtgraugrüne, erst nach einiger Zeit besonders hervortretende, mit salpeters. Silber sogleich dunkelblauschwarze Niederschläge liefern.

Trotz dieser Resultate glaubt der Verf. doch nach folgenden Versuchen bestimmt an die Gegenwart der Benzoësäure in den alkalischen Auszügen und deren Absätzen.

Wenn man die Absätze der Sublimation unterwirft, nachdem man sie von wässriger Feuchtigkeit durch längeres Verweilen an einem mässig warmen Orte befreit worden waren, so erscheint ein deutlicher, wenn auch schwacher Anflug von sublimirter Benzoësäure in spiessigen, aber federartig anfliegenden Krystallen. Die an dem obern Theile des Glases angeflogenen erscheinen fast weiss, die tiefer unten anfliegenden sind mit einer gelben, noch weiter hinabwärts braunen — wie es scheint brenzölartigen — Substanz verunreinigt. Die kleine Menge dieser reineren Krystalle, welche sich leicht in etwas erwärmten Alkohol lösten, liefern mit etwas kohlensaurem Natron neutralisirt, mit Eisenchlorid, Kupfer- und Silbersalzen ganz solche Niederschläge, wie sie reine benzoës. Salze hervorbringen; aber die übrigen, bräunlich gefärbten verhielten sich schon anders, sie gaben bei der Neutralisation mit Alkali, wenn etwas zuviel von letzterem zugefügt wurde, durch die entstehende eigenthümliche gelbe Färbung den Ausweis, dass der die Benzoësäure in allen ihren Auflösungen (selbst in dem Destillate des Guajakholzes) begleitende Stoff auch hier wieder vorhanden sei.

Wurde nun in einem Gegenversuche eine verdünnte Harzauflösung (Auflösung des erwähnten künstlich erhaltenen Guajakharzes in Aetzkalilauge, soviel sich darin lösen wollte) mit reinem benzoësauren Natron gemischt und diese Mischung mit den erwähnten Reagentien geprüft, so erhielt man Nie-

derschläge, welche bei gewissen Verdünnungsgraden dieser Zumischung in hohem Grade denjenigen ähnlich waren, die aus den ofterwähnten Flüssigkeiten erhalten wurden. *(Arch. der Pharm. XXIII. S.* 279 — 294.)

Ueber einen neuen Jodkohlenwasserstoff, von Johnston.

Wenn Steinkohlengas langsam über reines Jod geleitet wird, so wird dieses feucht und zum Theil in eine braune Flüssigkeit verwandelt, welche mit kohlensauren Alkalien aufbraust und dadurch die Anwesenheit von Jodwasserstoffsäure zeigt. Nach einigen Stunden schiessen farblose prismatische Krystalle aus dem Jod an, bedecken das Innere des Gefässes und endlich wird das Ganze in eine Mischung von verschiedenen Verbindungen verwandelt, welche eine olivenfarbige Substanz bildet, mit der zum Theil die Seiten des Gefässes dick belegt sind und die zum Theil mit der dunkeln Flüss. auf dem Boden eine schmierige Masse ausmacht. Die Flüssigkeit enthält freies Jod und Jodwasserstoff. Wird sie von dem festen Theile mit Alkohol ausgewaschen und mit Aetzkali neutralisirt, so giebt die Auflösung einen gelben Niederschlag, welcher aus einem Gemisch von Faraday's Jodkohlenwasserstoff ($H_4 C_2 J_2$) und Jodformyl (Jodoform $H_2 C_2 J_6$) besteht. Wird das feste Produkt der Luft ausgesetzt, so verliert es seine schmierige Beschaffenheit. Wird es auseinander gebrochen und unter dem Mikroskope untersucht, so erscheint es als eine Masse farbloser Prismen ($H_4 C_4 J_2$), welche mit einer andern Substanz gemischt ist, die amorph ist und eine dunkelgrüne, fast schwarze Farbe besitzt. Alkohol scheidet die erstere ab, oder sie verflüchtigt sich, wenn die Mischung der Luft ausgesetzt wird, wobei die dunkelgrüne Substanz fast rein zurückbleibt.

Dies ist die Wirkung in verschlossenen Gefässen, welche blos mit einer kleinen Oeffnung versehen sind, um den Gasstrom sehr langsam heraus zu lassen. Da aber diese drei Verbindungen alle sehr flüchtig sind, so ist leicht zu begreifen, wie blos die feste dunkelgrüne, fixe Substanz erhalten werden kann, wenn das Jod in ein offnes Gefäss gebracht und ein Strom von Kohlengas auf dasselbe geleitet wird. Auf diese Weise wurde sie zuerst von Kemp zu Edinburgh erhalten.

Diese Substanz besitzt eine dunkelolivengrüne Farbe, ist geschmacklos, hat einen geringen Naphthageruch, ist bröcklig und besitzt eine Dichtigkeit von etwa 0,95. Sie ist unlöslich in Wasser und in siedendem Alkohol und Aether. Mit heisser Salpetersäure behandelt wird sie gelb und löst sich auf. Mit Salzsäure, sowohl in Gasform als in flüssigem Zustande, erleidet sie keine Veränderung. Durch Schwefelsäure wird sie in der Hitze zersetzt.

Sie wird schwarz und giebt Joddampf und schweflige Säure ab und lässt eine sehr voluminöse Kohle zurück. Trocknes Chlor verändert ihre Farbe langsam ins Dunkelbraune. Wird sie zuvor mit Alkohol befeuchtet, so wird sie durch die Wirkung des Chlors gelb. In heissen Auflösungen von kohlensauren Alkalien wird sie zum Theil unter Abscheidung von Jod zersetzt, aber ihre Farbe bleibt unverändert. Bis 212° F. erhitzt, nimmt sie langsam, aber merklich an Gewicht ab, unter Entwickelung von Naphthageruch und einer geringen Menge von Jod. Bei einer höhern Temperatur giebt sie eine flüchtige brennbare Flüssigkeit ab, welche der Naphtha gleicht und mit vielem Rauch verbrennt; bei grösserer Zunahme der Hitze erscheint Joddampf in grosser Menge, welcher die Naphtha (?) dunkelbraun färbt, und eine voluminöse glänzende Kohle bleibt zurück. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich unter den Produkten auch Jodwasserstoffsäure befindet.

Die Substanz gab beim Verbrennen mit Kupferoxyd folgende Resultate:

C	55,490	30 =	2293,110	55,667
H	6,346	40 =	249,592	6,059
O	38,164	1 =	1578,290	38,274
	100,000		4120,992	10,0000

Die grüne Farbe dieser Verbindung geht, wenn sie durch Wasser verdünnt und der Wirkung des Chlors unterworfen wird, langsam in die braune über. Die Wirkung erfolgt aber weit schneller und vollständiger, wenn das Jodid fein gepulvert, in Alkohol vertheilt und der Wirkung eines Stromes Chlor unterworfen wird. Bei dieser Behandlung nimmt sie schnell eine glänzende gelbe Farbe an, verbindet sich mit dem Chlor und tritt das Jod der darüber stehenden Flüssigkeit ab, in der man es leicht erkennt.

Man unterwarf einen Theil der auf diese Weise bereiteten Substanz einer Analyse, nachdem man sie mit Alkohol gewaschen und bei 212° F. getrocknet hatte. Beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre gab sie kein Jod ab.

C	61,55	30 =	2293,11	62,13
H	5,98	34 =	212,15	5,75
Cl	24,12	2 =	885,30	23,99
O	8,35	3 =	300,00	8,13
	100,00		3690,56	100,00

Die in der obigen empirischen Formel enthaltenen Elemente können mehrere rationelle Anordnungen erhalten. Am wahrscheinlichsten ist es fast, sie nach der Anschauungsweise von Berzelius als ein Oxychlorid von $C_{15} H_{16}$ anzusehen, nämlich $C_{15} H_{16} Cl_4 + C_{15} H_{16} O_2 + aq$. *(Journ. für pr. Chem. XXI. S. 115—124.)*

Ueber die Einwirkung des Glases auf Metalle, von G. Knox.

In einem kürzlich erschienenen Werke über die Glasfabrication wird ein Versuch von Guyton Morveau erwähnt, bei dem 6 p. c. Kupferfeile mit zerstossenem Glase gemengt und geschmolzen worden war, worauf es eine durch die ganze Masse gleichförmig verbreitete rothe Farbe annahm, welche so dunkel war, dass sie das Glas beinahe undurchsichtig machte.

Anfangs glaubte der Verf., dass die rothe Farbe von der wirklichen Auflösung des metallischen Kupfers herrühre, indem sich die in der Masse befindlichen Kupferkügelchen nach dem Erkalten aus dem aufgelösten Zustande abgesetzt hätten. Um sich darüber aufzuklären, mengte er Eisen, Blei, Kupfer, Silber, Wismuth, Antimon, Zinn, Gold, Platin, alle sehr fein zertheilt, mit gepulvertem Glas in verschiedenen Verhältnissen, und fand, dass Glas beim Mengen mit Eisenfeile fast eben so viel Eisen oxydirt und auflöst, wenn es damit im metallischen Zustande, als wenn es damit als Oxyd gemengt wird. Vom Kupfer wird nur eine kleine Menge oxydirt und aufgelöst, indem es dem Glase eine grüne Farbe ertheilt, während der Ueberrest durch die ganze Masse als Kupferkügelchen und rothe Streifen verbreitet zurückbleibt, welche wahrscheinlich Oxydul sind, während vom Blei (gegen dessen Oxyd das Glas eine starke Verwandtschaft hat) sich nur ein kleiner Theil oxydirt, wenn es damit im metallischen Zustande gemengt wird, indem der Ueberrest als Kügelchen durch die ganze Glasmasse verbreitet ist. Zinn, Antimon und Wismuth werden leichter oxydirt und lösen sich leichter auf als Blei. Gold giebt dem Glase beim Schmelzen damit eine hellgrüne Farbe, welche desto dunkler wird, je mehr sich verhältnissmässig Kieselerde in dem Glase befindet, indem eine dunklere Farbe mit dem doppelt-kieselsauren als mit dem einfach-kieselsauren Kali entsteht und eine noch dunklere bei Anwendung von deutschem Glase (welches eine grosse Menge Kieselerde enthält). Goldkügelchen sind (wie beim Blei und Kupfer) durch die ganze Masse verbreitet. Wird die Hitze gesteigert und der das Gold enthaltende Schmelztiegel einige Stunden in dem Ofen gelassen, so nimmt das Glas eine blassrothe Farbe an, die es durch das Goldoxydul erhält. Wird Platinschwamm mit Glas geschmolzen, so sinkt er wegen seiner Unschmelzbarkeit auf den Boden des Tiegels. Wenn man Holzkohle mit Glas erhitzt, so wird eine grosse Menge oxydirt, während der Ueberrest das Aussehen eines mechanischen Gemenges hat.

Da die durch das Schmelzen der Metalle mit Glas erhaltenen Farben in vielen Fällen von denen abweichen, welche bei Anwendung ihrer Oxyde erhalten werden und das matte undurchsichtige Aussehen haben, welches bei altem Glase so merkwürdig ist, so führte dies auf die Annahme, dass die Alten keine jetzt unbekannte Farbesubstanz anwandten, sondern dass sie die

Metalle entweder im metallischen Zustande, als Feilspäne, oder doch in einem unvollkommenen Zustande von Oxydation anwandten. Um über die Wahrscheinlichkeit dieser Vermuthung zu entscheiden, wählte der Verf. 3 Exemplare von Mosaikglas aus, welche KLAPROTH analysirt hat, und indem er statt der Oxyde die Metalle in einem fein zertheilten Zustande in demselben Verhältnisse anwandte, erhielt er gefärbtes Glas von fast derselben Farbe wie die Mosaiks, während die bei Anwendung der Oxyde erzeugten Farben nicht allein ganz verschieden, sondern das Glas auch hell und durchsichtig war.

Ein Glas von lebhaft kupferrother Farbe, das durchsichtig und sehr glänzend war, enthielt in 200 Gr. 142 Kieselerde, 28 Bleioxyd, 15 Kupfer, 2 Eisen, 5 Thonerde, 3 Kalk.

Ein anderes von einer hellen Grünspanfarbe enthielt in 200 Gr. 130 Kieselerde, 20 Kupferoxyd, 15 Blei, 7 Eisen, 13 Kalk, 11 Thonerde.

Ein Exemplar von blauem Glase enthielt in 200 Gran 163 Kieselerde, 19 Eisenoxyd, 1 Kupferoxyd, 3 Thonerde, $\frac{1}{2}$ Kalk. *(J. f. pr. Ch. XX. S. 503 — 505.)*

Kleinere Mittheilungen.

Der weisse Präcipitat der *Ph. Bor.*, durch Zersetzung des Alembrothsalzes mit kohlens. Natron erhalten, ist auch von DUFLOS untersucht worden. Er entwickelt bei 180° Ammoniak und giebt ein weisses Sublimat, bei 300° schmilzt er zu einer gelblichen Flüss. Das bei 135° getrocknete Präparat lieferte 98,5 p. c. Chlorsilber = 24,3 Chlor, 80,75 Schwefelquecksilber = 69,5 Quecksilber, 51,8 Chlorplatinammonium = 3,9 Ammoniak; ist das übrige Wasser, so entspricht dies, wenn das Wasser nicht als solches vorhanden angenommen wird, der Formel $2\,HgCl_2 + HgO + N_2H_8Cl_2$. Dieses Präparat ist also von dem mit Ammoniak erhaltenen gewiss verschieden, wie auch GEISELER und KANE gezeigt haben. Man erhält dasselbe Präparat, wenn man in der Vorschrift der *Ph. Bor.* kohlensaures Ammoniak dem kohlensauren Natron substituirt. *(Arch. der Pharm. XXIII. S. 311 — 312.)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Die **Blutegel-Niederlage** von Müller & Schwerdtfeger zu Freystadt in Niederschlesien empfiehlt gesunde und kräftige Mittelegel zu zeitgemässen Preisen.

Im Verlage der Unterzeichneten ist so eben erschienen:

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehren Gelehrten herausgegeben von Dr. Justus Liebig und Dr. J. C. Poggendorf, Professoren an den Universitäten in Giessen und Berlin. In 5 Bänden, jeder von 5 Lieferungen à 10 Bogen. Ister Prän.-Preis für jede Lieferung 16 Ggr.

1. *Bandes* 4. *Lieferung.*

Dieses mit so lebhaftem Beifall aufgenommene Werk, dessen Fortgang durch Reisen und unaufschiebbare Arbeiten des Herrn Professor Liebig unterbrochen war, wird jetzt wieder einen völlig geregelten Fortgang nehmen.

Herr Prof. Dr. Wöhler in Göttingen ist der Redaction von der 4ten Lieferung an beigetreten; er sowohl, als die Herren Professoren Buff in Giessen und Otto in Braunschweig werden fortan den thätigsten Antheil als Mitarbeiter nehmen. Auch ist der Herr Dr. Rammelsberg in Berlin als Mitarbeiter gewonnen.

Wir bitten, dem der 4ten Lieferung angehängten Prospectus des Handwörterbuch der Chemie eine erneuete Beachtung zu schenken.

Braunschweig, den 15. September 1840.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Hoffmann & Eberhardt

in

Berlin

Jägerstrasse No. 42, *Ecke der Oberwallstrasse*

empfehlen hierdurch ihr vollständig assortirtes Magazin:

pharmaceutischer, chemischer und physikalischer Geräthschaften und Apparate; meteorologischer, mineralogischer, geognostischer, mathematischer, optischer u. medicinisch-chirurgischer Instrumente.

Sie übernehmen die vollständige Einrichtung und Erneuerung von Apotheken, von Laboratorien und physikalischen Cabinetten für Gymnasien, Real- und Gewerbeschulen und ähnlicher Institute. Ein genaues, 84 Seiten haltendes, Preisverzeichniss über sämmtliche Verkaufsartikel, die sie nur in der grössten Vollkommenheit anfertigen lassen, ist von ihnen unentgeldlich in Empfang zu nehmen. Sie werden darauf bedacht sein, jeden Auftrag, durch die sorgfältigste Ausführung und stets im Interesse der resp. Herren Besteller zu realisiren.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

31. October 1840. №. 45.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Frémy über pektische Säure. — Reinigung des Weinsteins, weinsaures Kali und Kalibicarbonat, von Duflos. — Essigbereitungsverfahren von Duflos. — Künstliche Mineralwässer, von Venghaus.

Kl. Mitth. Entzündbarkeit der Rothfeuer mit salpetersaurem Strontian.

Frémy über pektische Säure.

Folgende Abhandlung ist in Folge einer von der Pariser *Soc. de Pharmacie* gestellten Preisfrage über die Umwandlung des Pektins in pektische Säure entstanden, und hat den Preis davon getragen. Sie erstreckt sich besonders auch auf die Entstehung des Pektins beim Reifen der Früchte. Es ist zu bedauern, dass der Verf. Mulders Arbeiten über das Pektin nicht gekannt zu haben scheint.

Es ist allgemein bekannt, dass gewisse Früchte, wie die Birnen, die Aepfel, die Johannisbeeren u. s. w., eine grosse Menge einer gummi-gallertartigen Substanz enthalten, welche von Braconnot entdeckt und Pektin genannt wurde.

Braconnot gab ein sehr einfaches Verfahren zu seiner Bereitung an, welches Fr. gleichfalls angewendet hat.

Es besteht darin, dass man einige Zeit Saft von Obst, z. B. von Aepfeln, kocht, bis eine stickstoffhaltige Substanz gerinnt, welche Pflanzeneiweiss genannt worden ist. Wenn man sich völlig überzeugt hat, dass die Flüssigkeit nichts mehr durch das Kochen giebt, so behandelt man dieselbe mit Alkohol, welcher das Pektin fällt. Dieses reisst aber sehr beträchtliche Mengen von Zucker und Aepfelsäure mit sich nieder. Das Pektin muss von Neuem behandelt, in Wasser aufgelöst und durch Alkohol gefällt werden. Man scheidet es endlich, nach mehrern Behandlungen dieser Art, von allen fremdartigen Substanzen ab, mit denen es in den Früchten vermischt sein kann.

Das Pektin zeigt alsdann folgende Eigenschaften: Es ist weiss, in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Dieser fällt es aus seiner wässrigen Auflösung in Gestalt einer durchsichtigen Gallerte. Es ist ganz ohne Geschmack und hat keine Wirkung auf die Pflanzenfarben. Es ist nicht flüchtig, zersetzt sich durch die Wärme, indem es kein bestimmtes flüchtiges Produkt giebt, sondern einen starken Geruch nach verbrannter Weinsteinsäure verbreitet. Wenn man eine wässrige Auflösung des Pektins bis zur Trockne abdampft, kann man es leicht in durchsichtigen Platten ablösen. Fr. bemerkte, dass das Pektin sich leicht mit dem Bleioxyd verbinden und ein Salz geben kann, welches sich vollkommen reinigen lässt und das noch Pektin enthält, denn man kann es durch Schwefelwasserstoff, oder noch besser durch Schwefelsäure daraus erhalten. Wenn man dieses Salz verbrennt, so halten die Produkte der Verbrennung nicht die geringsten Mengen von Kalk zurück, was ganz augenscheinlich beweist, dass das Pektin im reinen Zustande damit verbunden ist. Das Bleisalz diente dazu, die Zusammensetzung des Pektins zu bestimmen.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

C	43,3	43,5	24	43,20
H	5,2	5,1	34	5,02
O	51,5	51,4	22	51,78
	100,0	100,0		100,00

Die so eben angegebenen Analysen wurden mit Pektinverbindungen angestellt, welche durch Behandlung einer Auflösung von Pektin mit neutralem essigsauren Bleioxyd bereitet waren. Aber das in diesem Falle niederfallende Salz ist kein Salz von constanter Zusammensetzung. Wenn man eine Auflösung von Pektin nach dem zuvor angegebenen Verfahren bereitet und sie sogleich mit neutralem essigsauren Bleioxyd zusammenbringt, so erfolgt kein Niederschlag. Lässt man aber einige Tage das Pektin in Auflösung im Wasser, so nimmt es alsdann die Eigenschaft an, einen Niederschlag mit neutralem essigsauren Bleioxyd zu bilden.

Dieses Salz enthält 15,6 p. c. Bleioxyd. Man liess dasselbe Pektin eine Stunde in Wasser kochen und fällte es nachher durch neutrales essigs. Bleioxyd. Der Niederschlag enthielt 16,5 p. c. Bleioxyd. Man stellte dieselbe Pektinauflösung mehrere Tage lang hin, und behandelte sie dann mit essigsaurem Bleioxyd. Das Salz enthielt nun 22,8 Bleioxyd. So übt also das Wasser ohne Zweifel eine merkliche Wirkung auf das Pektin. Es ändert die Sättigungscapacität desselben, welche dabei so lange zunimmt, bis sie einen festen Punkt erreicht hat, welches der Fall ist, wenn sie 24,6 p. c. Bleioxyd aufnehmen kann.

Um Gewissheit über die Sättigungscapacität des Pektins zu erhalten, kochte man Pektin sehr lange Zeit in destillirtem Wasser und fällte es nachher mit basisch-essigsaurem Bleioxyd. Der Niederschlag enthielt 49 p. c. Bleioxyd. Diese Zusammensetzung kommt genau mit der eines doppeltbasischen Pektinbleioxyds überein; denn wenn man die Zusammensetzung des neutralen Pektinbleioxyds durch die Formel $C_{24} H_{34} O_{22} + PbO$ darstellt, so giebt die Theorie 24,6 p. c. Bleioxyd. Das doppelt-basische Pektinbleioxyd würde zur Formel haben $C_{24} H_{34} O_{22} + 2 PbO$, was 49,2 p. c. Bleioxyd gäbe.

Es ist wahrscheinlich, dass beim Acte der Vegetation die Säuren durch eine Reihe von intermediären Zuständen gehen, in denen die Sättigungscapacität veränderlich ist. Der Einfluss des Wassers, welches diese Modificationen bewirkt, lässt sich sehr leicht begreifen, und die Thatsachen, welche in den letzten Zeiten bei den organischen Säuren und der Phosphorsäure beobachtet worden sind, haben darüber Rechenschaft gegeben.

So nimmt also das Pektin, welches man in Wasser kocht, oder welches man mit demselben bei gewöhnlicher Temperatur zusammenlässt, zunehmende Mengen von Wasser auf, wie die immer zunehmende Sättigungscapacität anzeigt. Wenn es möglich gewesen wäre, das Pektin zu isoliren, welches in Wasser verschiedene Zeit lang gelassen worden war, so ist nicht zu zweifeln, dass man darin verschiedene Mengen von Wasser gefunden hätte.

Einige Chemiker haben geglaubt, dass der in den Früchten vorkommende Zucker von der Wirkung herrühren könnte, welche die Säuren auf das Pektin äussern.

Offenbar könnte diese Umwandlung, wenn sie stattfände, nur von derselben Art sein wie die, welche die Säuren auf das Gummi und die Stärke äussern. Denn die Zusammensetzung des Pektins wird nicht durch Kohle und Wasser dargestellt. Aber Stass und Piria haben in ihren Arbeiten über das Salicin und Phloridzin gezeigt, dass gewisse organische Substanzen unter dem Einflusse der Säuren mehrere verschiedene Produkte erzeugen können, unter welche man den Traubenzucker rechnen muss. Das Pektin könnte dazu gehören.

Man kochte daher Pektin mehrere Stunden mit den Säuren, welche man in den Früchten findet, und selbst mit Schwefelsäure, und konnte das Pektin niemals in Zucker umwandeln.

Um zu beweisen, dass ein gewisses Verhältniss zwischen der gallertartigen Substanz der Früchte und dem in ihnen enthaltenen Zucker besteht hatte man eine Thatsache angeführt, welche unbestritten ist, dass nämlich das gekochte Obst merklich zuckerhaltiger sei als das ungekochte, und das in dem Maasse, wie sich die zuckerhaltige Substanz entwickele, die gallert-

artige verschwinde. Der Verf. weiss aber nach den von ihm angestellten Versuchen, dass die Menge des in einer Frucht enthaltenen Pektins grösser ist nach dem Kochen. Der Saft hat zwar nicht mehr die Eigenschaft, zur Gallerte zu gerinnen, diess hängt aber durchaus nicht von der gummiartigen Substanz ab, die, wie man angiebt, unter dem Einflusse der Säuren zerstört werden soll, sondern von dem Pflanzeneiweiss, welches bei Anwesenheit von Pektin bewirkt, dass die Flüssigkeiten zu einer Gallerte gerinnen und das endlich durch die Wärme gerinnt. Wenn das Pektin von dem Eiweissstoffe gereinigt und befreit worden ist, so giebt es eine klebrige und sehr dicke Auflösung, die aber nicht zu Gallerte gerinnt.

Eine nicht sehr concentrirte Auflösung von Pektin wandelt sich bei der Behandlung mit Salpetersäure mit der grössten Leichtigkeit in die Reihe von Säuren um, welche nach einander die Namen Aepfelsäure, Hydroxalsäure und Zuckersäure erhielten, welche Thaulow kürzlich untersucht hat und welche ihm zufolge eine einzige Säure ausmachen, welche die Eigenschaft besitzt, Salze mit 5 At. Basis zu bilden, bei denen die Basis nach und nach durch äquivalente Mengen Wasser ersetzt werden kann. Kocht man das Pektin lange Zeit mit einem Ueberschusse von Salpetersäure, so giebt es gewisse Mengen von Schleimsäure.

Braconnot behauptete zuerst, dass das Pektin die Eigenschaft habe, sich unter dem Einflusse der Basen in pektische Säure umzuwandeln. Schon Thénard hatte in seinem Werke, so wie Dumas in dem letzten Bande seiner Chemie, die Meinung geäussert, dass die Erzeugung der pektischen Säure von einer isomerischen Modification des Pektins herrühren könnte. Behandelt man eine Auflösung von ganz reinem Pektin mit einem Ueberschusse von Kalkwasser, so bildet sich, wie Braconnot angegeben hat, ein in Wasser unlöslicher Niederschlag von pektischsaurem Kalk. Wenn man die Flüssigkeit filtrirt und sie bis zur Trockne abdampft, so bemerkt man, dass keine organische Substanz in Auflösung zurückbleibt. Dieser Versuch beweist schon, dass das Pektin bei seiner Umwandlung in pektische Säure kein anderes Produkt erzeugt. Wenn man diese pektische Säure aus dem pektischsauren Kalke abscheidet und sie mit einer Basis verbindet, welche, wie das Silberoxyd, ein wasserfreies Salz bildet, so erhält man ein unlösliches Salz, welches man durch die gewöhnlichen Mittel reinigt und welches 36,8 p. c. Ag O enthält. Die organische Substanz darin besteht aber aus:

C	43,3	24	= 43,20
H	5,2	34	= 5,02
O	51,5	22	= 51,78
	100,0		100,00

Diese Resultate stimmen übrigens mit den von Regnault (C. 1838. S. 411) bekannt gemachten Analysen der pektischen Säure überein. Wenn die pektische Säure dieselbe Zusammensetzung zeigt wie das Pektin, wenn sie mit dem Bleioxyd verbunden ist, so ist ihre Sättigungscapacität verschieden.

Bekanntlich ist die pektische Säure in Wasser etwas löslich. Kocht man sie mit einer ziemlich grossen Menge destillirten Wassers, so erhält man eine Auflösung, welche beim Abdampfen wieder pektische Säure erzeugen kann. Man brachte pektische Säure auf ein Filter und benetzte sie mit siedendem Wasser. Nachher goss man das Waschwasser in eine Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd. Es bildete sich ein Niederschlag, welcher 30,5 Bleioxyd enthielt:

Man löste die auf dem Filter zurückbleibende pektische Säure wieder auf und kochte sie 2 Stunden lang in Wasser, brachte darauf die Auflösung mit essigsaurem Bleioxyd zusammen und erhielt ein Salz mit 35 p. c. Bleioxyd. Endlich wurde dieselbe pektische Säure einen ganzen Tag in siedendem Wasser gelassen. Die Auflösung gab ein Bleisalz, welches 41,9 Bleioxyd enthielt; die organische Substanz darin bestand aber ebenfalls aus:

C	42,9	24	43,20
H	5,1	34	5,02
O	52,0	22	51,78
	100,0		100,00

Diese Analysen beweisen zuerst, dass die durch essigsaures Bleioxyd gefällte pektische Säure ein Salz bildet, welches mehr Bleioxyd enthält als das unter denselben Umständen bereitete Pektinsalz, und zeigen ausserdem, dass die pektische Säure, indem sie von Seiten des Wassers eine merkliche Veränderung erleidet, keine ganz bestimmten Salze geben kann. Die löslichen kohlensauren Salz reagiren auf Pektin ganz auf dieselbe Weise und wandeln es in pektische Säure um Nicht so verhält es sich mit den unlöslichen kohlensauren Salzen. Der unlösliche kohlensaure Kalk und Baryt wurden beim Kochen mit einer Pektinauflösung zersetzt. Das Pektin verbindet sich alsdann mit dem Kalke und Baryt und bildet lösliche Pektinverbindungen, aus denen man die Basis fällen und das Pektin erhalten kann.

Man löste pektische Säure in einem sehr geringen Ueberschusse von Kali auf und kochte die Auflösung einige Stunden lang, wobei man die Vorsicht gebrauchte, das verdampfte Wasser zu erneuern, um die Färbung der Flüssigkeit zu vermeiden. Nachdem die Auflösung eine gewisse Zeit gekocht hatte, welche je nach der Menge, mit welcher man arbeitet, verschieden ist, bemerkte man, dass die pektische Säure ganz verschwunden war. Die Flüssigkeit, welche vor der Operation bei der Behandlung mit einer Säure

pektische Säure niederfallen liess, gab unter denselben Umständen keinen Niederschlag. Man überzeugte sich, dass sich nicht die geringste Menge Oxalsäure gebildet hatte.

Das Salz wurde mit Essigsäure neutralisirt und durch neutrales essigs. Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag enthielt 46,7 Bleioxyd und die organische Substanz darin:

C	43,7	24	43,20
H	5,1	34	5,02
O	51,2	22	51,78
	100,0		100,00

So erzeugt also das Kali im Ueberschusse bei der Reaction auf die pektische Säure eine neue, mit der pektischen Säure isomerische Säure, weil, während die letztere kaum löslich ist, die andere dagegen zerfliesst, einen sehr sauren Geschmack besitzt und mit dem Kali, Natron, Ammoniak und dem Kalk in Wasser sehr lösliche Salze bildet, welche nicht zu krystallisiren scheinen. Der Verf. schlägt vor, dieser neuen Säure den Namen metapektische Säure zu geben.

Das metapektischsaure Kali wurde mehrere Monate mit einem geringen Ueberschusse von Kali zusammen gelassen. Hierauf wurde es mit Essigsäure gesättigt, sodann durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt; der Niederschlag enthielt 60 Pb O.

Dieses Salz, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, gab eine sehr starke Säure, welche die Eigenschaften der metapektischen Säure zeigte. Verdünnte Säuren, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, haben die Eigenschaft, die pektische Säure in metapektische umzuwandeln. Man liess 2 Stunden lang pektische Säure mit verdünnter Schwefelsäure kochen, hielt mit dem Kochen erst dann an, als alle pektische Säure aufgelöst war, sättigte mit kohlens. Baryt und schied die metapektische Säure von dem löslichen Salze ab, welches sie mit dem Baryt gebildet hatte. Man behandelte nachher diese Säure mit salpetersaurem Bleioxyd und analysirte dieses Salz. Die organische Substanz darin bestand aus:

C	43,5	24	43,20
H	5,2	34	5,02
O	51.3	22	51,78
	100,00		100,00

Die reine metapektische Säure ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, sie zerfliesst selbst. Sie ist löslich in Alkohol, besitzt einen ganz sauren Geschmack und bildet mit Kali, Natron, Ammoniak und Kalk lösliche Salze. Diese Salze krystallisiren nicht. Die metapektische Säure ist nicht flüchtig. Sie nähert sich hinsichtlich einiger ihrer Eigenschaften der Aepfel-

säure. Fr. muss selbst gestehen, dass er einige Zeit diese Säure für nichts Anderes als Aepfelsäure gehalten habe, von der einige Eigenschaften durch fremdartige Substanzen maskirt wären. Aber eine aufmerksamere Untersuchung liess diese Meinung nicht lange beibehalten.

Man kann nun die Reihe der bis jetzt abgehandelten Stoffe durch folgende Tabelle darstellen:

$C_{24}\ H_{34}\ O_{22} + H_2\ O =$ Pektin, $C_{24}\ H_{34}\ O_{22} + PbO =$ Pektinbleioxyd (24,6 p. c. PbO).

$C_{24}\ H_{34}\ O_{22} + 2\ H_2\ O =$ pektische Säure, $C_{24}\ H_{34}\ O_{22} + 2\ PbO =$ pektischsaures Bleioxyd (39,6 p. c. PbO).

. . . . . .

. . . . . .

$C_{24}\ H_{34}\ O_{22} + 5\ H_2\ O =$ metapektische Säure, $C_{24}\ H_{34}\ O_{22} + 5\ PbO =$ metapektischsaures Bleioxyd (62 p. c. PbO).

Man sieht, dass in dieser Tabelle zwei Stellen leer gelassen sind, an denen sich zwei Säuren befinden sollten, von denen die eine die Eigenschaft besitzt, 3 At. Basis, die andere 4 At. Basis aufzunehmen. Die zuvor angeführten Sättigungscapacitäten beweisen, dass die Säuren existiren. Es ist aber bis jetzt unmöglich gewesen, zwischen diesen Säuren und der letzteren verschiedene Charaktere aufzufinden, welche gestatten, sie von einander zu unterscheiden.

Der Verf. bemerkt hier, dass die Umwandlung des Pektins in pektische Säure und in metapektische Säure mit grosser Leichtigkeit erfolgt, wenn die Körper sich im Entstehungsmomente befinden. So brachte man oft das Pektin mit einem Ueberschusse von Kali zusammen. Das Pektinsalz, welches sich gebildet hatte, wandelte sich bei gewöhnlicher Temperatur in metapektischsaures Salz um, denn die sauer gemachte Flüssigkeit liess keine pektische Säure mehr niederfallen.

Wenn man vermittels eines Mikroskops oder einer Loupe den Schnitt einer grünen Frucht, z. B. einer Johannisbeere, betrachtet, so bemerkt man leicht, dass der fleischige Theil aus einer unendlichen Menge kleiner Zellen mit ziemlich dicken Wänden besteht, welche von einer grünen äussern Substanz von ziemlich bedeutender Consistenz umgeben sind. Beobachtet man die Frucht, je nach dem Maasse, dass die Reife vorschreitet, so sieht man, dass die Anordnung der Zellen sich von Tage zu Tage verändert. Sie hatten anfangs dicke und fast undurchsichtige Wände, sie werden nachher sehr aufgebläht und durchsichtig, und endlich zerspringen die Wände der Zellen, welche alsdann sehr dünn sind, oder dehnen sich wenigstens genugsam aus, so dass sie die in ihnen enthaltene Flüssigkeit ausfliessen lassen. Diese Flüssigkeit, welche äusserst sauer ist, befindet sich mit der äussern Substanz

in Berührung und äussert eine ganz eigenthümliche Wirkung auf sie. Letztere wird allmälig unter dem Einflusse der Säure zerstört und wandelt sich vielleicht in Zucker und in eine andere, in Wasser lösliche schleimige Substanz um, welche nichts anderes als Pektin ist. Daher existirt das Pektin in den grünen Früchten nur in sehr geringer Menge. Es bildet sich erst zur Zeit der Reife.

Man zerrieb grüne Johannisbeeren mehrere Stunden lang mit destillirtem Wasser, wobei man mit dem Wasser so lange wechselte, bis es nicht mehr sauer war. Man erhielt nach einer gewissen Zeit eine Masse ohne Geschmack und ohne Reaction. Man kochte sie mit destillirtem Wasser, wobei sie nichts Lösliches zurückliess, und säuerte alsdann die Flüssigkeit entweder mit Weinsteinsäure, Aepfelsäure oder Schwefelsäure. Die Flüssigkeit wurde, nachdem sie eine gewisse Zeit gekocht hatte, sehr klebrig. Es hatten sich sehr beträchtliche Massen von Pektin gebildet.

Wenn man eine vollkommen reife Frucht mit einiger Aufmerksamkeit betrachtet, so bemerkt man, dass alle Zellen durchsichtig, ausgedehnt und durchdringlich sind. Die Erzeugung des Pektins unter dem Einflusse der Säuren erklärt auch eine allgemein bekannte Erscheinung, welche nur in einem gewissen Augenblicke erfolgt und welche man durch den Ausdruck bezeichnet, dass man sagt, die Frucht reife. In der That sind in diesem Zeitpunkte die Zellen durchsichtig und durchdringlich geworden, und die in ihnen enthaltene Säure hat auf die intermediäre Substanz reagirt, um sie in Pektin umzuwandeln.

Die so eben aufgestellten Thatsachen erklären auch auf eine befriedigende Weise die Veränderung, welche eine Frucht durch das Kochen erleidet. Die Wärme dehnt offenbar die Zellen der Frucht aus und zersprengt sie sogar. Die Säure kann alsdann, indem sie auf die intermediäre Substanz reagirt, Pektin erzeugen, welches durch seinen süssen Geschmack die saure Beschaffenheit der Frucht zum Theil maskirt. Es ist wahrscheinlich, dass sich in diesem Falle eine geringe Menge Zucker bildet.

Es existirt daher in den Früchten eine fleischige, in Wasser unlösliche Substanz, welche sich unter dem Einflusse der Säuren sehr schnell in Pektin umwandeln kann. Diese unlösliche Substanz ist nicht Pflanzenfaser, denn bekanntlich giebt die Pflanzenfaser unter denselben Umständen nichts Aehnliches, und wenn man den fleischigen Theil der Früchte mit einer verdünnten Säure kocht, so erzeugt sich anfangs eine grosse Menge Pektin. Aber die Bildung des Pektins hört bald auf, und man kann durchaus nicht das ganze Fleisch der Früchte in eine in Wasser lösliche Substanz umwandeln. Wenn man die fleischige Substanz der Früchte blos in Wasser kochen lässt, so findet man im Wasser wieder eine geringe Menge Pektin. Der Verf. glaubt

aber nicht, dass sich das Pektin in diesem Falle bildet, sondern dass das siedende Wasser nur dasjenige auflöst, welches, in den Zellen zurückgehalten, der mechanischen Wirkung des Reibeisens entging.

Der Verf. hat der unlöslichen Substanz, welche sich in dem Fleische der Früchte befindet und die sich unter dem Einflusse der Säuren in Pektin umwandelt, keinen Namen gegeben. Man begreift leicht, dass es ganz unmöglich war, von der Pflanzenfaser einen Körper abzuscheiden, der, wie sie, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist und der nur erst, wenn er sich verändert hat, sich auflöst. Es könnte später sich ergeben*, dass diese unlösliche Substanz nichts anderes als mit einer gewissen Menge Kalk verbundenes Pektin wäre, denn wenn man Pektin durch eine Säure gebildet hat, so findet man immer viel Kalk aufgelöst.

Der Verf. hatte oft gesehen, dass eine durchsichtige und flüssige Pektinauflösung von freien Stücken zu Gallerte gerann. Diese Umwandlung erfolgte gewöhnlich, wenn das Pektin nicht sehr rein war und wenn es eine gewisse Menge von der stickstoffhaltigen Substanz enthielt, welche man in allen Früchten antrifft und die man Pflanzeneiweiss nennt. Er glaubte, dass diese Modification von der Wirkung der stickstoffhaltigeu Substanz auf das Pektin herrühren könnte, und dass diese Erscheinung vielleicht einige Analogie mit denen habe, welche Liebig in seinen Untersuchungen über die Wirkung des Emulsins auf das Amygdalin bemerkt hat. Er brachte eine durchsichtige und flüchtige Pektinauflösung mit Pflanzeneiweiss zusammen, welches durch Alkohol aus dem Safte der Früchte oder der Mohrrüben erhalten worden war, und bemerkte, dass oft nach einigen Minuten Zusammensein, und immer nach einigen Stunden, die Masse klebrig wurde und sich bald in eine gallertartige und consistente Substanz umwandelte, welche, einige Stunden ruhig hingestellt, sich sehr zusammenzog. Man konnte sie alsdann auf ein Filter bringen und auspressen. Sie war in Wasser unlöslich, in Alkalien löslich geworden. Es war pektische Säure.

Diese Thatsache erklärt gewisse Phänomene, welche bei dem Safte der Früchte beobachtet worden sind, und kann von den Pflanzengallerten Rechenschaft geben. Es ist einleuchtend, dass eine Gallerte durch die Umwandlung des Pektins in pektische Säure unter dem Einflusse von Pflanzeneiweiss, welches in den Früchten existirt, erzeugt wird. Wenn man lange Zeit einen Fruchtsaft kocht, so kann er, wie allgemein bekannt ist, oft nicht mehr Gallerte geben, weil allzu langes Kochen die Substanz, welche die Gallerte bilden soll, zerstört oder zum Gerinnen bringt. Es scheint jedoch, dass auch

---

* Und ist nach Mulders, dem Verf. wie es scheint gar nicht bekannten Untersuchungen (Centralbl. 1838. S. 337 und 502) in der That der Fall. *D. Red.*

das geronnene Pflanzeneiweiss auf das Pektin wirken und es in pektische Säure umwandeln kann, und dass es diese Eigenschaft nur nach längerem Kochen verliert. Eine Gallerte kann auch beim Erhitzen verschwinden, weil man die eigenthümliche Disposition der pektischen Säure zerstört, welche ihr die Eigenschaft giebt, eine grosse Masse Wasser in den festen Zustand zu versetzen, indem die Hitze sie zusammenzieht und weil, wenn man allzu lange kocht, die pektische Säure unter dem Einflusse der Aepfelsäure der Früchte in metapektische Säure, welche in Wasser löslich ist, umgewandelt werden kann. (*Journ. de Pharm.* 1840. *Mai. p.* 366—393.)

Ueber Reinigung des Weinsteins, weinsaures Kali und Kalibicarbonat, von Duflos.

Der Verf. giebt folgende Methode an, den sogenannten gereinigten Weinstein des Handels von Kalk und Kupferoxyd zu reinigen:

Man füllt eine durchschlagartig perforirte Porcellanschale mit etwa 24 Pfd. Weinsteinkrystallen, hängt diese Schale in einen passenden Napf so auf, dass sie mit ihrem etwas vorragenden Rande auf dem Rande des Napfs ruht, und giesst nun diesen mit einer Mischung aus 12 Th. Wasser und 2 Th. concentrirter käuflicher Salzsäure ganz voll, so dass die Flüssigkeit die Krystalle überdeckt. Man lässt das Ganze 24 Stunden hindurch in gelinder Wärme (Sommerszeit reicht die Luftwärme hin) digeriren, nimmt dann die Schale aus dem Napf heraus, lässt abtropfen, hängt sie in einen andern leeren Napf, süsst den Inhalt durch wiederholtes Uebergiessen mit kaltem Wasser gut aus und lässt endlich über weissem Fliesspapier auf Horden ausgebreitet trocken werden. Die saure Reinigungsflüssigkeit kann zur Ausziehung einer neuen Portion Weinsteinkrystalle nochmals gebraucht werden, nur muss man von Neuem nach Erforderniss 1—2 Pfd. frische Salzsäure zusetzen. Endlich kann sie mit rohem Salmiakgeist oder verdünnter Kaliflüssigkeit, beim Auslaugen der rohen Potasche oder des bei Bereitung von Aetzlauge entstehenden Kalkniederschlages gewonnen, ausgefällt, der abgeschiedene weinsteinsaure Kalk gesammelt und zu gelegentlichem Verbrauche aufbewahrt werden. Man kann sie auch mit der Mutterlauge von *Kali tartaricum* oder *Tartarus natronatus*, nachdem sie vorher mit roher Salzsäure neutralisirt worden, vermischen, wodurch saures weinsteinsaures Kali ausgefällt wird, welches man in einen Spitzbeutel sammelt, aussüsst und zur Bereitung der oben genannten Salze verwendet.

Sollen die gereinigten Weinsteinkrystalle zur Darstellung der neutralen weinsteinsauren Salze, wie des weinsteinsauren Kalis und des Seignettsalzes,

verwendet werden, so ist es natürlich überflüssig, sie vorher zu trocknen. Man giesst in den gereinigten Napf eine Auflösung von 7 Pfd. gereinigtem kohlensauren Kali oder doppelt soviel krystallisirtem kohlensauren Natron in einer hinreichenden Menge Wassers, setzt den Napf auf einen Ziegelstein in eine Kapelle oder irgend einen andern warmen Ort, dessen Temperatur nicht höher als 50 — 60° zu sein braucht, rührt die Lösung wohl um und hängt dann in den Napf den Porcellandurchschlag mit dem durch Salzsäure gereinigten Weinstein so ein, dass derselbe etwa 1 — 2 Zoll tief in die Flüssigkeit taucht. Die Auflösung geht rasch vor sich, ohne dass irgend ein Uebersteigen zu befürchten wäre, nach 12 — 24 Stunden, je nach der angewandten Wärme, ist fast alles aufgelöst, man nimmt den Durchschlag heraus, filtrirt die Lösung durch Fliesspapier und lässt in einer Porcellanschale weiter zur Krystallisation verdampfen. Beim weinsteinsauren Kali geht die Krystallisation am leichtesten vor sich, wenn die stark concentrirte Salzlauge im warmen Sandbade erkalten gelassen wird. Wenn beim letzteren Salze die Lauge keine klare Krystalle mehr absetzt, sondern durch die Concentration des noch rückständigen weinsteinsauren Kalkes undurchsichtig trübe erscheint, verdünnt man sie mit der dreifachen Wassermenge, erhitzt bis zum Kochen, wo sich kohlensaurer Kalk in dicken weissen Flocken abscheiden wird, filtrirt noch siedend heiss, neutralisirt, wenn die Lauge sehr alkalisch sein sollte, mit Weinsteinsäurelösung und lässt zur Krystallisation verdunsten.

Mit der beschriebenen Darstellungsweise der neutralen weinsteinsauren Salze kann mit Vortheil die von Kalibicarbonat verbunden werden. Man setzt nämlich die ganze im Vorhergehenden beschriebene Vorrichtung in eine grössere Schüssel mit flach aufsteigenden Wänden, schüttet in diese um den eingesetzten Napf herum den kohligen Rückstand von etwa 12 Pfd. gebranntem gereinigten Weinstein oder besser von einer eingetrockneten und dann verkohlten Mischung aus $4\frac{1}{2}$ Pfd. gereinigtem Potaschenkali, 6 Pfd. Wasser und $1\frac{1}{2}$ Pfd. Stärkemehl, und überdeckt endlich das Ganze mit einem grösseren tieferen Napf oder mit einem ähnlich geformten Sturz aus verzinntem Eisenblech. Die Fugen zwischen dem Rande des Sturzes und der Unterlage werden mit etwas Lehm verklebt. Nach etwa 36 Stunden wird der Sturz abgenommen, das kohlige Gemenge, dessen kohlensaures Kali durch Absorption des entwickelten Kohlensäuregases in zweifachkohlensaures Salz übergegangen ist, in einem grossen Filtrirtrichter ganz oder portionenweise, je nach der Menge, mit gleichviel bis auf etwa 50° erhitztem Wasser übergossen und das Filtrat an einem kühlen Orte zum Erkalten hingestellt, wo der grösste Theil des zweifachkohlensauren Kalis herauskrystallisirt. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wird in einer mit Papier bedeck-

ten Schüssel an einen mässig warmen Ort zur weitern Verdampfung und Krystallisation hingestellt. *(Arch. der Pharm. XXIII. S.* 302 — 305.)

Essigbereitungsverfahren von Duflos.

Man stellt in einem Local, welches entweder direct oder indirect zweckmässig erwärmt werden kann, ein (oder nach Bedürfniss mehrere) eichenes Fass $5\frac{1}{2}$ Fuss hoch, oben $3\frac{1}{2}$, unten 3 Fuss weit, auf eine etwa 1 Fuss hohe Unterlage; 15 Zoll vom Boden des Fasses aufwärts befinden sich in der Peripherie eines horizontalen Kreises 20 bis 24 runde Löcher, von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser, in gleicher Entfernung von einander und etwas schräg einwärts gebohrt. Einen Zoll über dem Boden aufwärts ist ein hölzerner Hahn angebracht. Fünf Zoll vom obern Rande ist im Innern ein Reif von Buchenholz eingelegt, welcher genau an die Fasswände anschliesst und worauf ein Einlageboden von Eichenholz ruht, der von den Fasswänden etwa $\frac{1}{2}$ Zoll absteht, welcher Zwischenraum mit Werg ausgestopft wird. Im Einlageboden sind 400 bis 500 Löcher gebohrt von 1 Linie Durchmesser, jedes etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll von einander; in einem jeden derselben ist der etwa 6 bis 8 Zoll lange obere Theil eines ausgekörnten Kornhalms eingezogen, so dass die Aehre hinausragt und die Löcher nur lose ausgefüllt werden. Sind die Halme sehr dünn, so kann man auch 2 bis 3 auf einmal einziehen. Ausserdem werden noch in denselben Einlageboden, in Form eines Dreiecks, 3 grössere Löcher von etwa 2 Zoll Durchmesser gebohrt und in jedes derselben ein 3 bis 4 Zoll langes Stück Glasröhre (etwa von einem abgesprengten Retortenhals) eingepasst, so dass dieselben sowohl unter als über dem Einlageboden hervorragen. Der Einlageboden selbst muss eine vollkommen wagerechte Lage haben; unterhalb desselben ist eine Oeffnung in das Fass gebohrt, durch welche ein Thermometer horizontal eingeführt werden kann, um die Temperatur zu beobachten. Der ganze Zwischenraum zwischen dem untern Boden und dem Einlageboden wird mit Hobelspänen von Buchenholz angefüllt, das Fass selbst mit einem hölzernen Deckel, in dessen Mitte ein Loch für einen hölzernen Trichter eingebohrt ist, dicht verschlossen, und dessen Ansäuerung nun also ausgeführt:

Von drei Eimern (180 preuss. Quart) des reinsten und stärksten Essigs, welcher durch Zusatz von concentrirtem Essig soweit verstärkt worden, dass dessen Säuregehalt 14 bis 15 p. c. beträgt, wird $\frac{1}{4}$ in irdenen Töpfen fast siedend heiss gemacht und durch den hölzernen Trichter in das Fass gegossen, hierauf in ähnlicher Weise das 2te, 3te und 4te Viertel; der aufgegossene Essig wird wieder abgelassen und die Operation mit dem abgeflos-

seien so oft wiederholt, bis bei einer äussern Temperatur zwischen 18 und 20° R. die Temperatur in dem Fasse 30° R. zeigt, was gewöhnlich am dritten Abende erreicht ist. Nun wird der Essigbilder bis zum Niveau des Hahnes vom Essig entleert, die Stärke des letztern geprüft und, falls sie unterhalb 10 p. c. herabgesunken sein sollte, durch Zusatz von concentrirtem Essig bis auf diesen Punkt gebracht; hierauf Abends 7 Uhr 45 Quart von diesem Essig, nachdem er bis auf 40° R. erwärmt, in das Fass zurückgegeben, dann 15 andere Quart, mit eben so viel Wasser von 50° R. und $1\frac{1}{2}$ Quart Weingeist von 80 p. c. Tr. gemischt, die Mischung ebenfalls aufgegossen und das Ganze bis zum andern Morgen früh 6 Uhr in Ruhe gelassen. Um diese Zeit werden aus dem Essigbilder 10 Quart Flüssigkeit abgelassen und wieder aufgegossen, und also alle Stunden bis Nachmittags 5 Uhr fortgefahren. Um diese Zeit wird zu den abgelassenen 10 Quart $\frac{1}{2}$ Quart Weingeist von 80 p. c. Tr. zugesetzt, und eben so um 6 und 7 Uhr. Nun verbleibt alles wieder in Ruhe bis zum nächsten Tage früh 6 Uhr, wo mit dem Ablassen und Wiederaufgiessen von Neuem begonnen und bis Abends 7 Uhr fortgefahren wird; um diese Zeit wird das Manöver des ersten Abends wiederholt, d. h. 15 Quart Essig abgelassen, mit eben so viel warmem Wasser gemischt, dazu $1\frac{1}{2}$ Quart Weingeist zugesetzt, und endlich das Ganze in das Fass gegossen. Den nächsten oder dritten Tag wird wie am ersten verfahren, am vierten endlich Abends 30 Quart fertiger Essig abgenommen, und nun der Cyclus von Neuem begonnen, so dass demnach 1 Eimer des stärksten Essigs stets als Bestand in dem Fasse verbleibt und aus letzterem durch Aufwand von 30 Quart Wasser und 6 Quart Weingeist von 80 p. c. Tr. alle vier Tage gegen 30 Essig von 10 p. c. Gehalt gewonnen werden. Erforderlich ist es übrigens zum guten Fortgange der Operation, dass die Temperatur in dem Fasse früh Morgens beim Beginnen einer jeden täglichen Periode nie unter 28° R. sich befinde, der Gehalt des Essigs nie unter 9 p. c. herabsinke, das Fass einen stark und angenehm sauren Geruch aushauche und ein lebhaftes Zuströmen von atmosphärischer Luft in dasselbe statt finde.

Der also gewonnene Essig ist farblos und enthält ausser Essigsäure und den etwaigen wenigen salzigen Bestandtheilen des angewandten Wassers nur geringe Spuren unveränderten Weingeists, Aldehyds und Acetals. Diese beiden letzteren Stoffe sind durch die Ursache, dass die farblose Flüssigkeit, welche man durch Neutralisation des Essigs mit irgend einem kohlensauren Alkali erhält, beim Verdunsten sich bräunt. Digerirt man den Essig vorher mit feingepülvertem Braunstein, neutralisirt dann, so erhält man beim Verdunsten ein ziemlich weisses Salz, welches ohne weiteres zur Gewinnung

von concentrirtem Essig und Essigäther verwandt werden kann. *(Arch. der Pharm. XXIII. S. 313 — 316.)*

Ueber einige künstliche Mineralwässer, von Venghaus.

Der Verf. theilt hier einige Vorschriften mit, welche mit Benutzung des von Bischof ausgehenden Vorschlags, Säuerlinge statt des Wassers zu Nachahmung anderer Wässer zu verwenden, abgefasst sind.

Marienbader Kreuzbrunnen (abgeändert nach Bischof). Fügt man zu 10000 Gran Roisdorfer Wasser

1,423	Gran	wasserfreies kohlensaures Natron,
44,848	„	— schwefelsaures Natron,
2,402	„	kohlensauren Kalk,
0,142	„	kohlensaures Eisenoxydul,
0,344	„	Kieselerde,

so enthalten

10000 Gran dieser Mischung:	dagegen 10000 Gr. Kreuzbrunnen:
9,288 Gr. wasserfreies kohlens. Natron,	eben so viel,
49,630 „ — schwefels. Natron,	eben so viel,
19,0100 „ Kochsalz,	17,661 Gran,
5,123 „ kohlensauren Kalk,	eben so viel,
3,985 „ kohlensaure Bittererde,	3,54 Gran,
0,229 „ kohlensaures Eisenoxydul,	eben so viel,
0,505 „ Kieselerde.	eben so viel.

Karlsbader Wasser. Klaproth schon schlug vor, zur Nachbildung des Karlsbader Wassers auf 191 Gran Glaubersalz, 127 Gran kohlen. saures Natron und 39 Gran Kochsalz ein Berliner Quart kochendes Wasser und dazu ein Berliner Quart Selterser Wasser zu giessen. Genauer schreibt G. Bischof vor, zu 5000 Gran Roisdorfer Wasser, in dessen freier Kohlensäure 1,5 Gran kohlensaurer Kalk aufgelöst worden sind, 5000 Gran kochendes Wasser, in welchem 8,5 wasserfreies kohlensaures Natron, 22,5 Gran wasserfreies schwefelsaures Natron und 1 Gran Kochsalz gelöst worden, zuzusetzen.

Die so erhaltenen 10000 Gr. enthalten:		dagegen 10000 Gr. Karlsb. Sprudel:
kohlensaures Natron	12,4327 Gr.	12,62 Gr.
schwefelsaures Natron	25,8911 „	25,87 „
Kochsalz	10,5050 „	10,38 „
kohlensauren Kalk	2,9106 „	3,09 „
kohlensaure Talkerde	1,9927 „	1,78 „

kohlensaures Eisenoxydul	0,0438 Gr.	0,03 Gr.
Kieselerde	0,0807 „	0,75 „

Nach Klaproth's Berechnung enthält das künstliche, aus Selterser Wasser durch Zumischung von kochendem Wasser bereitete, Karlsbader Wasser gerade so viel Kohlensäure, als das natürliche; das Roisdorfer Wasser übertrifft an Kohlensäuregehalt noch das Selterser; es wird also das, nach oben angeführter Zusammensetzung nachgebildete, Mineralwasser nahe so viel Kohlensäure enthalten, wie das natürliche Karlsbader.

Hat nun auch das oben angegebene Verfahren darin unbestreitbare Vorzüge, dass es die Kohlensäure in dem Produkte fester gebunden darreicht, als wenn das Wasser auf künstliche Weise damit gesättigt wäre, so dürfte obige Vorschrift doch dann nicht ausreichen, wenn das Heilwasser so warm, als es die Natur darbietet, getrunken werden soll, und ist die feste Haltung der Temperaturgrade bei der Nachbildung der Thermen doch unerlässlich. Rechnen wir nun auf jeden Becher 3 Unzen Wasser, so wird es hinreichen, anderthalb Unzen des mit kohlensaurem Kalk versetzten Roisdorfer Wassers in den Becher zu giessen, unterdessen anderthalb Unzen der Salzlösung bis zum Sieden zu erhitzen, und diese in dem Augenblicke dem kohlensauren Wasser zuzusetzen, wo der Becher ausgetrunken werden soll. Auf diese Weise erhält die Flüssigkeit eine Temperatur von 43° R., welches bekanntlich die Wärme des Karlsbader Mühlbrunnens ist, der in den neuesten Zeiten von den Quellen Karlsbads gerade am meisten benutzt wird.

Um die Temp. des Neubrunnens zu erhalten, genügt es, das zur Aufnahme des zu trinkenden Mineralwassers bestimmte Gefäss unmittelbar vor dem Genusse des Bechers in kochendes Wasser zu halten, dann die kochende Salzlösung hineinzugiessen und rasch das kohlensaure Wasser zuzumischen, worauf das Mineralwasser bei obiger Quantität eine Temp. von 47° R. hat, die der des Neubrunnens, 48° R., ziemlich nahe kommt. Um die Temperatur des Sprudels, 59° R., zu erreichen, bedürfte es eines Apparats, worin die Mischung unter dem Drucke von Kohlensäure bis zu jenem Grade erhitzt und in dieser Temperatur erhalten werden könnte.

Emser Krähnchen. Zur Nachbildung desselben löst man in 5000 Gran Wasser

8,8122 Gran wasserfreies kohlensaures Natron und
0,771 „ schwefelsaures Kali, und fügt
5000 „ Selterser Wasser hinzu.

So resultirt in 10000 Gran:		während 10000 Gr. Krähnchen enthalten:
kohlensaures Natron	12,6444 Gr.	12,6444 Gr.
schwefelsaures Natron	0,1619 „	0,1579 „
Kochsalz	10,6025 „	10,1397 „

schwefelsaures Kali	0,771 Gr.	0,7713 Gr.
kohlensaure Kalkerde	1,6253 „	1,4722 „
kohlensaure Talkerde	1,0368 „	1,0269 „
kohlens. Eisenoxydul	0,1004 „	0,0213 „
Kieselerde	0,1882 „	0,5389 „

Um einem zu trinkenden Becher von 3 Unzen die natürliche Temperatur des Krähnchens, 24° R., zu geben, hat man in denselben anderthalb Unzen Selterser Wasser und eine Unze der Salzlösung zu giessen, eine halbe Unze der letzteren bis zum Kochen zu erhitzen und jener Mischung zuzusetzen, wodurch jener Wärmegrad erreicht wird.

Emser Kesselbrunnen. Um denselben nachzubilden, löse man in 5000 Gran Geilnauer Wasser 5,093 Gran kohlensaure Kalkerde und 1,629 Gran kohlensaure Talkerde und setze 15000 Gran Wasser hinzu, in dem 32,040 Gran kohlensaures Natron, 2,546 Gran Glaubersalz und 9,781 Gran Kochsalz aufgelöst wurden.

So erhält man eine Mischung, von welcher

10000 Gran enthalten:		während in 1000 Gran Emser Kesselbrunnen enthalten sind:
kohlensaures Natron	17,755 Gr.	18,005 Gr.
schwefelsaures Natron	1,302 „	1,302 „
Kochsalz	4,989 „	4,987 „
kohlensaure Kalkerde	3,195 „	3,193 „
kohlensaure Talkerde	1,598 „	1,591 „
kohlensaures Eisenoxydul	0,104 „	0,084 „

und an Kohlensäure 0,25 ihres Volums, was mit dem Gehalte des Kesselbrunnens übereinstimmt.

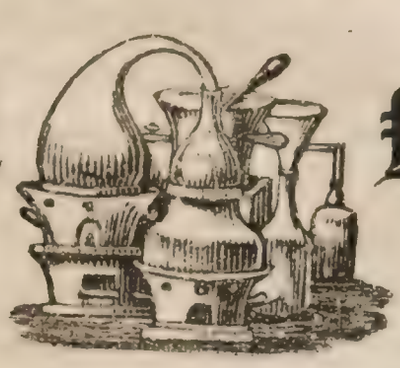
Um einem Becher Kesselbrunnen von 3 Unzen die erforderliche Temperatur zu geben, bekanntlich 34° R., wird eine Unze der Salzlösung bis zum Kochen erhitzt und in den Becher gegeben, welcher bereits 6 Drachmen des kohlens. Wassers und 10 Drachmen der Salzlösung enthält, woraus eine Mischung von 35° R. resultirt. *(Arch. der Pharm. XXIII. S. 324 — 335.)*

Kleinere Mittheilungen.

Leichte Entzündbarkeit der Rothfeuer mit salpetersaurem Strontian. Wenn Rothfeuer aus salpetersaurem Strontian, chlorsaurem Kali und Schwefel bereitet wird, so hat man nach Leykauf sehr darauf zu achten, dass das salpetersaure Strontian nicht eher unter die Mischung kommt, als etliche Minuten vor dem Abbrennen, da dieser Körper aus der Luft und dem Gemisch Feuchtigkeit anzieht, sich erwärmt und die Zersetzung des Gemisches bedingt. *(Journ. für prakt. Chem. XIX. S. 126.)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



4. Novbr. 1840. № 46.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Weisse Rinde des Phosphors, von Marchand. — Hare's Apparat zu Darstellung v. Kohlensäure. — Hess's Calorimeter. — Zenneck über Blasenventile bei pneumatischen Versuchen und ein verbessertes Chlorometer. — G. C. Wittstein über die Blausäure der *Pharm. bavarica.* — Das Volumenometer, von Kopp.

Ueber die weisse Rinde des Phosphors, von Marchand.

Der Verf. kann nach seinen Versuchen diese weisse Rinde weder mit Pelouze für Phosphorhydrat, noch mit Mulder für phosphorwasserstoffs. Phosphoroxyd halten, sondern muss sie mit Rose für feinzertheilten Phosphor ansehen.

Er war im Besitze eines sehr schönen, fast völlig glasähnlichen durchsichtigen Phosphors, welchen er in destillirtem Wasser dem Lichte aussetzte, in der Absicht, eine möglichst grosse Quantität der weissen Kruste zu erhalten. Zuerst wurden die Stangen roth gefärbt, und dort, wo directes Sonnenlicht auf sie einwirkte, erhielt sich diese rothe Färbung viel länger als an andern Stellen, wo sie schneller in die weisse Kruste überging. Nach einem Jahre war die Kruste so dick geworden, dass eine grosse Quantität rein abgeschabt werden konnte, ohne sie mit unverändertem Phosphor zu verunreinigen. Wie Rose es gethan, wurde diese weisse Masse zwischen Filtrirpapier stark ausgepresst, in einer Porcellanschale über Schwefelsäure unter die Luftpumpe gebracht und mehrere Tage im luftleeren Raume gelassen. An dem ersten Abende war ein schwaches Leuchten zu bemerken, welches aber bald verschwand. Als Luft hinzugelassen wurde, entzündete sich die Masse, ganz eben so, wie es Phosphor gethan haben würde.

Der Verf. bemerkte, dass schon nach wenigen Wochen die ganz rein abgeschabten Cylinder sich wieder mit einer Haut überzogen, welche nach 3—4 Monaten so dick geworden war, dass man genug Ausbeute davon

sammeln konnte. Er verfuhr mit dieser auf ähnliche Weise wie früher, nur dass er die Trocknung der Substanz mit Schwefelsäure unter einer Glocke vornahm, welche nicht luftleer gemacht wurde. Darauf brachte er, wie Rose, dieselbe in eine lange gewogene Glasröhre, deren unteres Ende zugeschmolzen war, bestimmte ihre Quantität und tauchte sie in heisses W. Dabei bemerkte er in dem kälteren Theile der Röhre eine ganz unbedeutende Quantität Wasser. Diese wurde sorgfältig entfernt und der Rückstand, welcher sich in gewöhnlichen Phosphor verwandelt hatte, gewogen. Das Gewicht hattte um fast nichts abgenommen.

Der geschmolzene Phosphor war völlig weiss, eben so wie der ursprüngliche, aus dem der dunklere rothe entstanden war.

Man brachte daher weiss gewordene Phosphorstangen in lufthaltiges W. und liess sie darin mehrere Wochen liegen, ohne eine Farbenveränderung zu bemerken, leitete sodann auf dieselben unter Wasser Sauerstoff, gleichfalls ohne bemerkbare Wirkung. Dieselben Versuche wurden mit den abgeschabten Rinden angestellt, eben mit demselben Erfolge. Es scheint also bei Mulder's Versuchen noch etwas Anderes im Spiele gewesen zu sein. Die Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff wurde gleichfalls dargestellt und der weissen Rinde sehr ähnlich gefunden, doch namentlich in ihrem Verhalten in der Hitze sehr verschieden. *(J. f. pr. Ch. XX. S.* 506 – 508.)

Hare's Apparat zu Darstellung fester Kohlensäure.

Der Generator *A*, Fig. 6, besteht aus einer gewöhnlichen Quecksilberflasche, deren Mündung auf $1\frac{1}{4}$ Zoll im Quadrat erweitert und mit neuen Schraubengängen versehen wird. In diese Oeffnung schraubt man das Hahnstück *B*, welches aus einem Eisenstabe von 4 □ Zoll Querschnitt gemacht ist, jedoch so, dass zwischen seiner breiten Basis und der Flasche ein Zinnring eingeschoben wird, den man, bei durch einen Kork verschlossener Oeffnung, unmittelbar aufgiessen kann. *D* Fig. 7 stellt das Hahnstück besonders dar. Die senkrechte Durchbohrung desselben fängt oben weit an, geht 1 Zoll herab, ist bis dahin mit Schraubengängen versehen, verengt sich dann conisch und setzt sich nur ganz fein durch die Schraube fort. Das obere Ende *F* des Hahnstücks wird wieder mit einem Zinnringe versehen, gegen welchen sich der Rand *I* des in den weitern Theil der Bohrung einzuschraubenden Stückes *E* (Fig. 8) anpresst. Ehe man das Stück *E* einschraubt, wird in dessen centrale, $\frac{3}{8}$ Zoll weite, ebenfalls als Mutterschraube geschnittene Bohrung von unten die an dem Kegel *G* (Fig. 8) befindliche lange Schraube eingeschraubt und dann oben der Griff *H* daran befestigt. Man sieht leicht,

dass so durch Umdrehung von *H* der Hahn geöffnet und verschlossen werden kann; die horizontale, dem Messingcylinder *L* entsprechende Hahnbohrung trifft nämlich gerade über die conische Verengerung der vertikalen Bohrung. — Der Recipient *C* ist beinahe eben so hoch, als der Generator, von gutem Schmiedeeisen, mit eingeschweisstem Boden, von einem innern Durchmesser = 2 Zoll. An seinem obern Ende ist er mit einem gerade eben so construirten Hahne versehen, wie der Generator und durch *L* mit jenem verbunden. *L* ist jedoch nur in *C* eingeschraubt, in *B* nur mit seinem conischen Ende eingesetzt; es wird durch ein Band mit der Schraube *M* fest angedrückt. Unter denen der Block *O*, ein zweites Band und die Schraube *P* zu Befestigung der Theile des Apparats. — Man füllt nun erst *A* mit einem Brei von 2 Pfd. doppeltkohlensaurem Natron und etwas Wasser, bringt 20 Unzen Schwefelsäure dazu, mengt beides, schraubt *B* auf, verbindet den Recipienten damit und hält letztern sehr kalt, während beide Hähne offen sind. Ist der Recipient mit condensirter Kohlensäure gefüllt, so schliesst man beide Hähne und nimmt den Recipienten ab. Will man den Recipienten entleeren, so muss man ihn umkehren und die flüssige Kohlensäure durch das zugespitzte Ende von *L* in ein geeignetes Gefäss ausströmen lassen. (*Sillim. amer. Journ. XXXVIII. p.* 297—301.)

Hess's Calorimeter.

In Fig. 13 ist der Calorimeter abgebildet, dessen sich Hess zu Anstellung seiner Versuche über die Wärmeentwicklung bei chemischen Verbindungen bediente. Er besteht aus einem kupfernen Kasten zur Aufnahme von Wasser. Inwendig befindet sich ein Cylinder *A*, versehen, wie sein Deckel, mit einem breiten Rande. Die Ränder des Cylinders und des Deckels sind abgeschliffen, und durch acht Schrauben an einander befestigt. Das Aeussere des Cylinders ist mit Kupferplatten *b* versehen, die als Umrührer dienen. Sie lassen zwischen sich einen Raum, um nicht das durch den Deckel reichende Thermometer zu beschädigen. Der Cylinder *A* ruht mit seiner Axe auf zwei Stützen und communicirt an der einen Seite mit einer Handhabe. Die Handhabe sitzt am Kasten, und der Cylinder *A* kann nach Ablösung von der Handhabe aus dem Kasten genommen werden.

Das Verfahren ist folgendes: Nachdem der Cylinder *A* fortgenommen, legt man ihn auf eine hölzerne Unterlage, deren Höhlung er so ausfüllt, dass er gut fest liegt. Man löst den Deckel vom Cylinder ab, und dann findet man fast im Niveau des Randes die Scheidewand *c*, welche sich bis zur halben Höhe des Cylinders erhebt. Man setzt ein Kupfer- oder Glas-

gefäss hinein und schüttet darein diejenige der beiden Flüssigkeiten, welche das kleinere Volum einnimmt. Die andere Flüssigkeit giesst man in den Cylinder selbst. Nun setzt man den Deckel wieder an. Um den Verschluss gut zu bewerkstelligen, brachte man anfangs eine Bleischeibe zwischen beide Theile des Apparats; späterhin bediente man sich einer Kautschukscheibe. Nach guter Verschliessung des Cylinders bringt man ihn, so wie den Deckel des Kastens und das Thermometer wieder an seinen Ort. Nachdem man die Temperatur des ganzen Apparats aufgezeichnet hat, dreht man die Handhabe; das Gefäss mit der einen Flüssigkeit kippt um, die Vermischung erfolgt und das Thermometer zeigt die Temperatur-Erhöhung der ganzen Masse an. Man beobachtet, bis dass die Temperatur anfängt abzunehmen. Die kleinen, für gewisse Fälle nöthigen Abänderungen, z. B. wenn eine der beiden Substanzen starr ist, begreift jeder leicht. Zu Verminderung der Fehlerquellen war der Kupferkasten mit einer Papphülle umgeben. (*Pogg. Ann. L. p.* 387 — 388.)

Zenneck über Blasenventile bei pneumatischen Versuchen und ein verbessertes Chlorometer.

Die bei Luftpumpen u. s. w. schon angewendeten Blasenventile sind bis jetzt auf chemisch-pneumatische Apparate noch nicht angewendet worden. Dennoch können solche in mehrern Fällen mit Nutzen angewendet werden. Ein solches Ventil besteht aus einem Korke mit durchlaufendem Loche, über welches ein feuchtes Stück Blase oder ein Stück eingeöltes Wachstaffet mit einem seidenen Faden festgebunden ist. S. Fig. 1. — Soll ein graduirter Cylinder mit Flüssigkeit gefüllt werden und dann nur von unten herauf Gas aufnehmen, so wird er, je nach seiner Form, entweder auf die in Fig. 2 oder die in Fig. 3 gezeichnete Art oben mit dem Blasenventil *V* versehen, und kann dann durch directe oder mittelbare Ansaugung auf beliebige Höhe mit Flüssigkeit gefüllt werden. — Auf eine andere Art ist das Blasenventil an einer Veränderung angebracht, die der Verf., veranlasst durch seinen pneumatischen Saccharometer, mit dem Chlorometer vorgenommen hat. Derselbe (Fig. 4) besteht jetzt aus dem durch drei Eisendrähte a, a′, a″, welche sich unten in die Füsse b, b′, b″ fortsetzen, gebildeten Gestelle, an dem die folgenden Theile fest oder verschiebbar befestigt sind. Zunächst das cylindrische, oben offene zinnerne oder bleierne Gefäss *B*, an den Oehren c, c′, c″ verschiebbar, zweitens der auf der Blechscheibe *F* feststehende, ebenfalls cylindrische, oben durch den Schraubendeckel oder Kork *E* geschlossene Behälter *A*. Durch den Deckel des letztern gehen luftdicht das am Ende mit einem Blasenventilchen versehene Saugrohr *S* und das bleierne

Rohr *D*, welches sich nach oben durch den Boden von *D* bis über die obere Oeffnung von *D* fortsetzt. Ueber *D* wird in dem Gefässe *B* der graduirte Cylinder *C* gestülpt. Ist *B* mit Wasser versehen, so steigt die Sperrflüssigkeit in den Cylinder *C*, wenn man an *S* saugt, bis sie endlich die obere Oeffnung von *D* erreicht und nach *A* herabfliesst. Sobald das Saugen aufhört, wird auch das Herabfliessen aufhören. — Nach *A* wird der zu prüfende Chlorkalk als trocknes Pulver, gemengt mit phosphorsaurem Ammoniak (15 Th. auf 10 Th. Chlor), gebracht, der Deckel *E* geschlossen; der Messcylinder nach *B* gebracht, *B* mit Wasser gefüllt und nun an *S* gesaugt, bis Wasser genug nach *A* geflossen ist, um die gegenseitige Einwirkung beider Salze einzuleiten, die man dann mittels der Lampe *G* unterstützt. Das sich entwickelnde Stickgas gelangt durch *D* nach *C* und drängt das Sperrwasser herab; ist die Reaction vorüber, so misst man es und berechnet daraus den Chlorgehalt auf die früher vom Verf. angegebene Weise. *(B. R. XIX. S. 27 — 37.)*

G. C. Wittstein über die Blausäure der *Pharm. bavarica.*

Nach der Vorschrift der *Ph. bavar.*, welche 4 Th. Blutlaugensalz in 16 W. lösen und das erkaltete Gemisch mit 3 Th. conc. Schwefelsäure und 12 Alkohol von 0,84 24 Stunden stehen, dann die Flüssigkeit abgiessen und destilliren lässt, bis das Destillat den Raum von 20 Th. Wasser einnimmt — ist die Beendigung der Destillation nur nach dem Augenmaasse und darum sehr unsicher zu bestimmen. — Der Verf. benutzt daher den Fig. 5 abgebildeten Apparat. Eine im Sandbade möglichst wenig geneigt stehende tubulirte Retorte *a* wird mit der Vorlage *b* verbunden, welche mit nach unten gerichtetem Tubulus auf einem Schemel mit rundem Ausschnitte ruht. Mit dem Tubus ist die lang- und weithalsige Flasche *c* verbunden, an welcher ein Feilstrich *d* 20 Unzen Wasser marquirt. Die Retorte muss mindestens viermal geräumiger sein, als das aufzunehmende Flüssigkeitsvolumen. Die Vorlagsflasche wird durch einen Wasserstrom abgekühlt, der mittels eines Schlauches *i* aus der Wasserleitung *e f g h* auf sie gerichtet wird. — Die officinelle Blausäure der *Ph. bavar.* enthält $\frac{1}{40}$ wasserfreie Blausäure. *(B. R. XXI. S. 56.)*

Ueber das Volumenometer, von Kopp.

Die bisher bekannten Methoden, das Volum einer gegebenen Menge eines Körpers zu finden, sind nicht für alle Fälle hinreichend, indem sie

theils nicht auf alle Körper, wegen deren verschiedenem Aggregationszustande, anwendbar sind, theils nicht die Genauigkeit gewähren, welche der jetzige Stand der Wissenschaft fordert. Ebenso haben wir noch kein Instrument, womit wir das Volum fester und flüssiger Körper auf völlig gleiche Weise finden könnten.

Eine der gebräuchlichsten Methoden, das Volum eines Körpers zu bestimmen, ist die, welche man die Verdrängungsmethode nennen kann.

Zu der Flüssigkeit, von welcher ein Theil verdrängt werden soll, kann man eine tropfbar-flüssige oder eine elastisch-flüssige wählen. Die erste anzuwenden, ist das allgemein gebräuchliche Verfahren; da es jedoch auch Körper giebt, auf welche es nicht anwendbar ist, so sann man darauf, auch elastisch-flüssige Körper zu diesem Zwecke zu gebrauchen.

Das von Say und von Leslie angegebene Stereometer soll dies realisiren. Seine Construction ist bekannt. Es gründet sich auf die verschieden eintretenden Umstände, wenn man erst ein gewisses Volum Luft bis zu einem gewissen Grad verdünnt, und dann die Operation mit dem um den Raum des zu untersuchenden Körpers verminderten Volum Luft wiederholt. Das sinnreiche Princip, welches dem Instrument zu Grunde liegt, erleidet aber in der Ausführung mancherlei Schwierigkeiten, z. B. dass es schwer ist, dem mehrere Fuss hohen, ganz frei stehenden Instrument eine senkrechte Stellung zu geben und sie während des Versuchs, wo sich die Höhe des Instruments ändert, beizubehalten; dass das Ablesen der Theilung nicht sicher geschehen kann; endlich vorzüglich, dass das Instrument eine sehr grosse Menge Quecksilber nöthig hat, welches, da es gewöhnlich noch Luft in sich schliesst, diese bei der Verdünnung los giebt und so das Resultat sehr unsicher macht.

Der Verf. hat die entgegengesetzte Idee befolgt, nämlich durch Compression einer gewissen, um das Volum des zu untersuchenden Körpers verminderten Luftmenge auf dies Volum zn schliessen.

Werden x Luft um y comprimirt, so entspricht dieser Verdichtung, wenn wir den Barometerstand durch B ausdrücken, eine Quecksilberhöhe von $\frac{x}{x-y}$ B in einer oben luftleeren, von $\frac{y}{x-y}$ B in einer oben offnen Steigröhre.

Sei nun (Fig. 10) C C B B ein gläserner Cylinder, oben geschlossen, unten offen. In seinem untern Ende stecke ein Kolben T, mittels der Kolbenstange H und des Handgriffs W auf und ab beweglich. Ueber dem Kolben sei eine Schicht Quecksilber. Durch das obere, verschlossene Ende des Cylinders gehe eine, beiderseits offne, dünne Röhre O P; ausserdem sei noch parallel mit ihr ein Draht a oben an die Fassung des Cylinders befestigt.

Befindet sich also diese Vorrichtung in dem Zustand, wie sie Fig. 10 darstellt, so wird, wenn man den Kolben T aufwärts drückt, anfangs die Luft aus C C durch die Röhre O P entweichen, bis das Quecksilber die Spitze O der Röhre O P berührt; in dem Augenblick der Berührung aber sperrt das Quecksilber die noch in C C befindliche Luft ab, welche bei weiterem Aufwärtsdrücken des Kolbens nun verdichtet wird, und ein Steigen des Quecksilbers in die Röhre O P verursacht. Man drücke den Kolben aufwärts, bis das Quecksilber in genauer Berührung der Spitze des Drahts a ist. Die Höhe, bis zu welcher das Quecksilber in der Steigröhre O P steht, sei von der Spitze a an gemessen, gleich $\frac{1}{n}$ B.

Heisse nun x das Volum der im Augenblick der Berührung von O durch das Quecksilber abgesperrten Luft in C C; heisse y das Volum, um welches diese Luftmenge x comprimirt wurde, nämlich das Volum von O bis a, so ist, da wir hier eine oben offene Steigröhre haben, die entsprechende Quecksilberhöhe gleich $\frac{y}{x-y}$ B $=$ $\frac{1}{n}$ B. Hieraus ist

$$y = \frac{1}{n+1} \cdot x.$$

Ziehen wir nun den Kolben wieder so tief herab, dass das Quecksilber unter O steht; denken wir uns, wir könnten in C C einen Körper bringen, dessen Volum $=$ z uns bekannt sei: so würde beim Aufwärtsdrücken des Kolbens das Quecksilber im Augenblick der Berührung von O jetzt $(x-z)$ Luft in C C absperren; drückte man das Quecksilber wieder bis zur Berührung von a, so wäre es in der Steigröhre O P wieder bis zu einer bestimmten Höhe gestiegen, und diese Höhe sei nun $=$ h . B.

Diesmal also wurden $(x-z)$ Luft wieder um $y = \left(\frac{1}{n+1} x\right)$ Luft comprimirt; dieser Compression entspricht eine Quecksilberhöhe von

$$\frac{\left(\frac{1}{n+1} x\right)}{(x-z) - \left(\frac{1}{n+1} x\right)} \cdot B = \frac{x}{x\,n - z\,(n+1)} \cdot B = h \,.\, B$$

und hieraus finden wir in x Bezug auf z:

$$x = \frac{(n+1)\,h}{h\,n - 1} \cdot z$$

und da z bekannt ist, so ist nun auch x bestimmt.

Dächten wir uns in C C einen andern Körper von bekanntem Volum Z, und bei der Compression bis a die in der Steigröhre O P beobachtete Quecksilberhöhe $=$ H . B, so wäre ebenso:

$$x = \frac{(n+1)\,H}{Hn-1}\,Z$$

und dieser Werth von x müsste natürlich mit dem vorigen übereinstimmen.

Denken wir uns aber in C C einen Körper von unbekanntem Volum z_1, und hätten wir bei der Compression bis a in der Steigröhre die Quecksilberhöhe h_1 beobachtet, so wäre dem Frühern entsprechend:

$$\frac{\left(\frac{1}{n+1}\,x\right)}{(x-z_1)-\left(\frac{1}{n+1}\,x\right)}\,B = \frac{x}{xn-z_1\,(n+1)}\,B = h_1\,B$$

und hieraus finden wir:

$$z_1 = \frac{h_1\,n-1}{h_1\,(n+1)}\cdot x$$

und da uns im Frühern x bekannt wurde, so ist nun auch z_1, das zu suchende Volum des in C C befindlichen Körpers, bestimmt.

Befänden sich in C C noch andere Drähte, wie a, aber von verschiedener Länge, so könnten wir sie wie den Draht a benutzen. Es würden dann die Grössen n, h, H, h_1 für die verschieden langen Drähte verschieden ausfallen, da ja die Grade der Verdichtung bis zu ihnen verschieden wären; allein die Beobachtungen und Rechnungen für alle Drähte müssten die Endresultate, x und z_1, übereinstimmend herausbringen, und würden sich so unter einander controliren.

Beschreibung des Instruments. Die Haupttheile desselben zeigt Fig. 11 in $\frac{1}{3}$ der natürlichen Grösse.

Denken wir uns in Fig. 10 den Cylinder C C B B in der Mitte dünner und umgebogen, so entstehen die zwei Cylinder C C und B und ihre Verbindungsröhre F in Fig. 11. Der hierdurch entstehende Unterschied ist, dass nun das Quecksilber in C C steigt, wenn der Kolben T in B heruntergedrückt wird, während früher beide gleichzeitig auf- und abgingen. In Fig. 11 ist mit C C durch die Röhre D D ein niedriger Glascylinder J verbunden, welcher oben einen dicken plan abgeschliffenen Rand hat. Dieser Glascylinder kann luftdicht geschlossen werden durch eine unten gleichfalls eben geschliffene Glasplatte M M. In den Glascylinder J kann man ein Gefäss R stellen, welches den Verschluss von J durch M M nicht hindert. Dies Gefäss R (der Recipient) ist bestimmt, die Körper aufzunehmen, um deren Volum es sich handelt. In C C sehen wir nicht mehr nur einen Draht a, sondern noch ausserdem die Drähte b, c, d, die alle von ungleicher Länge sind.

Fig. 12 zeigt das Instrument vollständig. Wir sehen hier die in Fig. 11 dargestellten Haupttheile auf dem Brete A A A A A; sie werden

durch die mit K bezeichneten Holzleisten festgehalten. — Der Recipient R erscheint nun in den Glascylinder J eingesetzt, und der letztere mit der Glasplatte M verschlossen. Um diesen Verschluss festzuhalten, dient folgende Vorrichtung: An das Bret A ist ein Arm befestigt, welcher die Schraubenmutter U trägt. Durch diese ist die Schraube E mittels des Kopfes L beweglich. Die Schraube E drückt auf eine Metallplatte V, mittels dieser auf einen Korkcylinder Q und, da dieser auf der Glasplatte M steht, auch auf diese Glasplatte, und hält sie so auf dem Rande des Cylinders J J fest. So ist es möglich, einen hinlänglich starken Druck auf die Glasplatte M wirken zu lassen, ohne ein Zerbrechen derselben befürchten zu müssen. Die Steigröhre O P kommt auf eine Scale S S zu liegen. Oben bei X ist ein Ring an die hintere Seite des Brets A befestigt, mittels dessen man den ganzen Apparat an die Wand hängen kann.

Von den Glascylindern des Instruments braucht nur der Cylinder B überall gleich weit zu sein. — Den Kolben T verfertigt man am besten aus Kork, wo es nicht schwer hält, ihn für einen Druck von 16 bis 18 Zoll Quecksilberhöhe quecksilberdicht zu machen; er soll gerade so fest gehen, dass er nicht durch den Druck dieser Quecksilbersäule allein zurückgetrieben wird. Die Absonderung der Cylinder C C und B hat den Vortheil, dass man nöthigenfalls dem Kolben Fett geben kann, ohne dass das in C C befindliche Quecksilber dadurch verunreinigt werde. — Das Gefäss R wäre am besten von Platina; für gewöhnliche Fälle genügt es, es aus jedem sich nicht leicht oxydirenden Metall zu verfertigen; es muss den innern Raum von J J so viel als möglich einnehmen. — Den Cylinder J J verschafft man sich am leichtesten aus dem abgesprengten offenen Theil eines Schröpfkopfes.

Will man die Fassungen der Cylinder C und B aus Metall bestehen lassen, so muss dies ein von Quecksilber nicht angreifbares sein. Der Verf. hat alle Verbindungen mittels mit Siegellack überzogenen und eingekitteten Korks bewerkstelligt; nur die Verbindung von J J mit der Röhre D D besteht aus einer lackirten Metallfassung; und das so verfertigte Instrument bewährt sich für eine 1,6fache Verdichtung als vollkommen luftdicht. Die einfachste Probe, ob alle Theile des Apparats luftdicht schliessen, ist die, dass man bei geschlossenem J J den Kolben herabdrückt, wodurch (wenn das Instrument schon gefüllt ist) das Quecksilber in der Steigröhre O P steigt. Dann darf bei unverändertem Stand des Kolbens und der Temperatur das Quecksilber in O P nicht sinken.

Die Steigröhre ist von dünnem Glas und schwachem Caliber, unten etwas spitz ausgezogen. Für die oben angeführten Dimensionen ist sie 17 bis 19 Zoll lang.

Die Drähte a, b, c, d sind in der vordern Hälfte des Cylinders C in einem Halbkreis so in der obern Fassung befestigt, dass sie in der Mitte zwischen der Cylinderwand und der Steigröhre stehen. Sie sind aus Kupfer oder Platin; geschwärzt, besonders an der Spitze; dünn, jedoch nicht so dünn, dass sie das allenfalls bei schiefer Lage des Apparats in C C hin und her fliessende Quecksilber biegen könnte. Ihre Länge genau anzugeben, ist schwer; am besten, man setzt noch einige Drähte mehr (5 — 6 im Ganzen) in C C ein, und nimmt nachher als ersten den an, bei welchem das Quecksilber, wenn es bis zu ihm gedrückt wird, in der Steigröhre einige Linien über dem obern Ende von C C steht. Sollte ein noch längerer Draht dann da sein, bei welchem dies noch nicht geschieht, so ist dieser weiter nicht hinderlich.

Die Scale ist auf dem Brete A fest gemacht. Da die Länge der Quecksilbersäulen in der Steigröhre stets von der Drahtspitze an zu messen ist, bis zu welcher das Quecksilber in C C gedrückt wurde, so müsste man eigentlich, wenn man z. B. in C C vier Drähte hätte, auch vier Scalen haben. Man entgeht diesem durch Folgendes: Einige Linien über dem obern Ende von C C, bei N, nimmt man einen Nullpunkt an, und trägt von diesem aufwärts die Theilung in Zollen und Linien oder in Millimetern auf, je nachdem die Theilung des im Brauche seienden Barometers nach Linien oder Millimetern ist. Nun misst man den Abstand jeder einzelnen Drahtspitze von dem Nullpunkt mittels des Zirkels, und obgleich man die Zirkelspitze nicht unmittelbar an die Drahtspitze anlegen kann, lässt sich doch die Messung ohne Mühe bis auf 0,1 Linie genau vornehmen, was hinreicht. Diese Abstände fügt man dem Instrument als Correction bei, und verbessert jede für den Stand des Quecksilbers in C C bei einer Drahtspitze gemachte Ablesung um den Abstand dieser Drahtspitze von dem Nullpunkt.

Das Einfüllen das Quecksilbers geschieht auf folgende Weise: Denken wir uns das Instrument, wie es Fig. 11 darstellt. Man drückt den Kolben T hinunter, bis er die untere Fassung des Cylinders B berührt; sodann giebt man mittels eines Papiertrichters durch die Röhre D D einiges Quecksilber in den Cylinder C C. Zieht man nun den Kolben T zurück, so wird alles Quecksilber durch die Röhre F in den Cylinder B treten. Nun kann man durch Umkehren des Apparats und Vorwärtsdrücken des Kolbens es leicht dahin bringen, dass die Röhre F und der Theil des Cylinders B zwischen der Röhre F und dem Kolben ganz mit Quecksilber gefüllt sind. Jetzt giesst man durch die Röhre D D noch so viel Quecksilber ein, dass, wenn der Kolben T seinen höchsten Stand erreicht hat, die untere Spitze O der Steigröhre O P über dem Quecksilber steht, wie in Fig. 12.

Beim Gebrauch des Instruments bewirkt man den vollkommen luftdichten

Verschluss von J durch Bestreichen des Randes desselben mit etwas Fett. — Der Recipient lässt sich mittels einer Pincette leicht in J einsetzen oder herausnehmen. — Bei der Gewichtsbestimmung der in Hinsicht auf ihr Volum zu untersuchenden Körper werden diese im Recipienten befindlich gewogen.

Das Quecksilber in C C bis genau zur Berührung einer Drahtspitze zu drücken, ist nach einiger Uebung leicht. Man drücke nicht, wenn man z. B. das Quecksilber bis zur ersten Drahtspitze gedrückt und den Stand in der Steigröhre abgelesen hat, das Quecksilber sogleich weiter bis zur folgenden Drahtspitze, sondern ziehe erst den Kolben zurück, so dass das untere Ende der Steigröhre frei von Quecksilber ist und die im Instrument befindliche Luft mit der äussern communiciren kann; damit, falls das Instrument während der letzten Compression eine Temperaturänderung erlitten habe, diese keine weiteren Fehler verursachen könne. — Zieht man den Kolben sehr rasch in die Höhe, so tritt oft, besonders wenn die untere Oeffnung der Steigröhre sehr fein ist und das Quecksilber aus ihr nicht schnell auslaufen kann, etwas Luft in die Röhre F, die nachher bei der Compression in den Raum C C steigt, wenn die Steigröhre schon abgesperrt ist und dann einen zu hohen Quecksilberstand in dieser hervorbringt. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, darf man nie, wenn J J geschlossen ist, den Kolben mit allzugrosser Geschwindigkeit aufwärts ziehen.

Das Ablesen der Scale geschieht so, dass man die Zehntheile einer Linie nur schätzt. Einen Nonius anzubringen wäre unzweckmässig. — Man darf sich nie mit einer einzigen Compression und Ablesung für eine Drahtspitze begnügen, sondern muss das Quecksilber mehrmals bis an jede Drahtspitze drücken, und aus den Ablesungen für jeden Draht das Mittel nehmen.

Es ist nicht nöthig, dass das Instrument in genau senkrechter Lage der Steigröhre sich befinde, wohl aber, dass die Steigröhre stets unter demselben Winkel geneigt sei. Dies wird, da der Schwerpunkt des Instruments sich weit unter dem Aufhängepunkt befindet, durch blosses Aufhängen an eine Wand sicher erreicht, indem sich dann immer das Instrument von selbst in dieselbe Lage bringt. Denkt man das Instrument längere Zeit an demselben Orte zu gebrauchen, so kann man sich seiner richtigen Stellung auf die Art versichern, dass man ihm zur Seite einen Stift in die Wand schlägt und es beim Experimentiren stets an diesen angedrückt hält. — Das Instrument muss beim Gebrauche helles Licht haben. Es ist von grossem Nutzen, die hintere Hälfte des Cylinders C C mit weissem Papier lose zu bekleiden, indem dadurch die Drähte weit schärfer sichtbar werden.

Den Inhalt des Instruments (die oben erwähnte Zahl x) bestimmt man am besten nach Cubikcentimetern, und zu der Bestimmung gebraucht man

destillirtes Wasser, da man das Volum einer gewissen, nach Grammen gewogenen Menge desselben sogleich in Cubikcentimetern hat. Will man das Instrument zu specifischen Gewichtsbestimmungen gebrauchen, so hat man dann nur mit dem, in Cubikcentimetern erhaltenen Volum in das nach Grammen bestimmte, absolute Gewicht des zu untersuchenden Körpers zu dividiren.

Die Beobachtungen, die man zur Bestimmung der Grössen n und x gebraucht, müssen möglichst sorgfältig angestellt werden. Um x genauer zu finden, kann man das schon oben erwähnte Mittel anwenden, mehrere Versuchsreihen anzustellen, wo bei jeder ein Körper von verschiedenem, bekanntem Volum sich im Recipienten befindet. Ausserdem kann man jedoch auch noch in den Beobachtungen durch eine einfache Rechnung die Beobachtungsfehler sehr vermindern.

Man wendet die zwei schon angegebenen Formeln an:

$$x = \frac{(n+1)\,h\,z}{h\,n - 1} \text{ und } x = \frac{(n+1)\,H\,Z}{H\,n - 1}$$

die sich nur dadurch unterscheiden, dass das erste Mal ein Körper vom Volum z sich im Recipienten befand, das andere Mal einer vom Volum Z. Man stellt also drei Versuchsreihen an (obschon zwei schon hinreichend wären): die eine, wenn der Recipient leer eingesetzt ist, zur Auffindung von der Zahl n für jede Drahtspitze; die zweite, wenn sich im Recipienten $z = 3{,}5$ Grammen destillirtes Wasser befinden, zur Auffindnng von h für jede Drahtspitze; die dritte, wenn im Recipienten $Z = 4$ Grammen destill. Wasser sind, zur Auffindung von H für jede Drahtspitze.

Der Verf. beobachtete für einen Barometestand von 336‴ und bei einer Temperatur von 15° C * bei leer eingesetztem Recipienten die Quecksilberhöhen:

Draht:	a	b	c	d
(n)	51‴,2	65‴,1	82‴,0	97‴,1

bei eingefüllten 3,5 Grammen Wasser:

(h)	69‴,9	90‴,1	115‴,2	137‴,3

bei eingefüllten 4 Grammen Wasser:

(H)	73‴,3	95‴,8	122‴,1	148‴,4.

Da die eben aufgestellten Zahlen noch mit allen Beobachtungsfehlern behaftet sind, so muss man sie erst davon möglichst zu befreien suchen, indem man die (n), (h) und (H) so mit einander in Verbindung bringt, dass zur Herleitung einer dieser Grössen nicht blos die dafür unmittelbar

---

* Bei dieser oder einer ihr nahe kommenden Temperatur sind alle im Folgenden vorkommenden Versuche angestellt.

gemachte Beobachtung, sondern auch die für die beiden andern Reihen angestellten Versuche in Betracht kommen.

Comprimirt man eine Luftmenge w erst um y, dann um y_1, dann um y_{11}, und so fort, so entsprechen diesen Compressionen die Quecksilberhöhen in einer oben luftleeren Steigröhre:

$$s = \frac{w}{w - y} B;\ s_1 = \frac{w}{w - y_1} B;\ s_{11} = \frac{w}{w - y_{11}} B$$

u. s. w.

Comprimirt man eine andere Luftmenge w_1 auch erst um y, dann um y_1, dann um y_{11}, und so fort, so correspondiren nun die Quecksilberhöhen in einer eben solchen Steigröhre:

$$S = \frac{w_1}{w_1 - y} B;\ S_1 = \frac{w_1}{w_1 - y_1} B;\ S_{11} = \frac{w_1}{w_1 - y_{11}} B...$$

Aus den Gleichungen für s und S finden wir:

$$y = w \cdot \left(1 - \frac{B}{s}\right) = w_1 \cdot \left(1 - \frac{B}{S}\right).$$

Aus den Gleichungen für s_1 und S_1:

$$y_1 = w \cdot \left(1 - \frac{B}{s_1}\right) = w_1 \left(1 - \frac{B}{S_1}\right).$$

Aus den Gleichungen für s_{11} und S_{11}:

$$y_n = w \cdot \left(1 - \frac{B}{s_{11}}\right) = w_1 \left(1 = \frac{B}{S_{11}}\right)$$

und so fort.

Hiernach also:

$$\frac{1 - \frac{B}{s}}{1 - \frac{B}{S}} = \frac{1 - \frac{B}{s_1}}{1 - \frac{B}{S_1}} = \frac{1 - \frac{B}{s_{11}}}{1 - \frac{B}{S_{11}}} = ... = \frac{w_1}{w}$$

Die Funktion von der Form: $\left[1 - \frac{B}{(s)}\right]$ wo (s) eine auf eine oben luftleere Steigröhre reducirte Quecksilberhöhe bedeutet, soll F heissen.

Reducirt man die beobachteten Quecksilberhöhen auf die einer oben luftleeren Steigröhre zugehörigen, indem man zu jeder den Barometerstand addirt, so bekommt man:

	a	b	c	d
(n)	387‴,2	401‴,1	418‴,0	433‴,1
(h)	405,9	426,1	451,2	473,3
(H)	409,3	431,8	458,1	484,4

Bildet man hiervon die Funktion F, so sind sie:

	a	b	c	d
(n)	0,1322	0,1623	0,1962	0,2244
(h)	0,1722	0,2115	0,2553	0,2901
(H)	0,1791	0,2219	0,2666	0,3063

Wären nun die gemachten Beobachtungen ohne Beobachtungsfehler, so müssten in der letzten Zusammenstellung der F die Quotienten aus den Gliedern einer Horizontalreihe in die Glieder derselben Vertikalreihen einer andern Horizontalreihe unter einander gleich sein. Bildet man die Quotienten, so findet man, dass in diesem Falle die Beobachtung h für d zu klein und daher zu vernachlässigen ist.

Mittels der so bestimmten Quotienten $\frac{(h)}{(n)} = 1{,}303$, $\frac{(H)}{(n)} = 1{,}3615$, $\frac{(H)}{(h)} = 1{,}0443$ kann man nun aus einer Horizontalreihe der letzten Zusammenstellung (der Funktionen F) die beiden andern Horizontalreihen finden.

Nehmen wir an, die Reihe (n) sei richtig, so folgt:

	a	b	c	d
(n)	0,1322	0,1623	0,1962	0,2244
(h)	0,1722	0,2115	0,2556	0,2924
(H)	0,1800	0,2210	0,2671	0,3055

Nehmen wir an, die Reihe (h) sei richtig, so folgt:

	a	b	c
(n)	0,1322	0,1623	0,1959
(h)	0,1722	0,2115	0,2553
(H)	0,1798	0,2209	0,2666

Nehmen wir an, die Reihe (H) sei richtig, so wird:

	a	b	c	d
(n)	0,1316	0,1630	0,1958	0,2250
(h)	0,1715	0,2122	0,2553	0,2933
(H)	0,1791	0,2219	0,2666	0,3063

Aus den letzten drei Zusammenstellungen im Mittel folgen die corrigirten F:

	a	b	c	d
(n)	0,1320	0,1625	0,1960	0,2247
(h)	0,1720	0,2117	0,2554	0,2928
(H)	0,1796	0,2213	0,2668	0,3059

Leitet man aus diesen F die Quecksilberhöhen (s) für eine oben luftleere Steigröhre ab $\left(\text{nach der Formel: } (s) = \frac{B}{1-F}\right)$ so sind sie:

	a	b	c	d
(n)	387‴,10	401‴,20	417‴,91	433‴,38
(h)	405,80	426,23	451,11	475,11
(H)	409,56	431,49	458,26	484,08

Zieht man hiervon den Barometerstand ab, so erhält man die corrigirten Beobachtungen:

	a	b	c	d
(n)	51‴,10	65‴,20	81‴,91	97‴,38
(h)	69,80	90,23	115,11	139,11
(H)	73,56	95,49	122,26	148,08

Nun findet man die n, indem man mit den Gliedern der Reihe (n) der letzten Zusammenstellung in den Barometerstand dividirt:

für	a	b	c	d
n =	6,5753	5,1534	4,1021	3,4504

und h und H, indem man mit dem Barometerstand in die Reihen (h) und (H) der letzten Zusammenstellung dividirt:

für	a	b	c	d
h =	0,2077	0,2685	0,3426	0,4143
H =	0,2189	0,2842	0,3638	0,4407

Die Beobachtungen wurden bei 15° C angestellt. Bei dieser Temperatur nehmen 3,5 Grammen Wasser einen Raum ein von 3,5022 Cubikcentimetern; 4 Grammen einen von 4,0025 Cubikcentimetern. Wir haben also für den Inhalt des Instruments (x) die Gleichungen:

$$x = \frac{(n+1)\,h}{h\,n-1} \cdot 3{,}5022 \text{ Cubikcentimeter}$$

$$\text{und } x = \frac{(n+1)\,H}{H\,n-1} \cdot 4{,}0025 \text{ Cubikcentimeter,}$$

und nach diesen finden wir ihn im Mittel = 15,078 Cub. Cent.

Man ersieht leicht, wie man über die Zuverlässigkeit des Endresultats der mit dem Instrumente ausgeführten Beobachtungen urtheilen kann. Hätte man gar keinen Fehler begangen, so müssten die aus den Beobachtungen an den verschiedenen Drahtspitzen gefundenen Volumina unter einander ganz übereinstimmen. Um je mehr sie von einander abweichen, um so unzuverlässiger sind sie.

Es giebt nur eine, jedoch wenig zahlreiche Klasse von Körpern, deren Volumsbestimmung mit diesem Instrument nicht geschehen kann. Es sind dies die Körper, welche die atmosphärische Luft absorbiren. Das auffallendste Beispiel gewährt die Holzkohle.

Doch eignen sich die mit solchen Körpern angestellten Versuche, eine bisher theoretisch erkannte Wahrheit auch auf dem Wege des Experiments nachzuweisen; nämlich den Satz, dass die (Gewichts-) Menge der von einem

luftabsorbirenden Körper absorbirten Luft im geraden Verhältniss zum Luftdruck steht, unter dem sich der absorbirende Körper befindet; mit andern Worten, dass dieser Körper unter jedem Luftdruck das nämliche Volum Luft absorbire.

Um die Leistungen des Instruments zu belegen, folgen hier einige damit ausgeführte Bestimmungen:

Bimsstein (gepulvert)	2,15
Salmiak (gepulvert)	1,50
Asche von Buchenholz	2,85
Zucker, weisser (Melis, gepulvert)	1,58
— brauner (Candis, in Krystallen)	1,58
— — (gepulvert)	1,61
Kochsalz (gepulvert)	2,15
Waizenmehl	1,49
Stärkemehl	1,56
Käufliches Blei	11,404
Käufliches Zinn	7,363
Flachs	1,45
Seide (rohe Coconfäden)	1,56
Baumwolle	1,27
Schafwolle (verarbeitet)	1,29

Die Holzarten, deren spec. Gew. jetzt folgt, wurden in dem Zustande untersucht, dass sie vorher fein geraspelt und scharf getrocknet waren. Man erhält also auf diese Art das spec. Gew. der Holzfaser selbst (es heisse S), während dem die bisherigen Angaben über die Dichtigkeit der Holzarten stets das spec. Gew. des Holzes inclusive der eingeschlossenen Luft (es heisse s) angeben. Diese Angaben weichen von einander sehr ab.

Holzart	S	s
Korkrinde	0,33	
Lindenholz	1,13	0,50
Tannenholz	1,16	0,48
Nussbaumholz	1,17	0,66
Apfelbaumholz	1,20	0,73
Zwetschenbaumholz	1,22	
Pflaumenbaumholz	1,23	0,78
Birnbaumholz	1,23	0,67
Eichenholz	1,27	0,65
Buchenholz	1,29	0,70

(Vielleicht dass wegen einiger Luftabsorption die Quecksilberhöhen, mithin die S, etwas zu klein ausfallen, und das spec. Gew. aller Holzfasern dem der Flachsfasern, 1,45, gleich ist.)

Es geht aus dieser Zusammenstellung hervor, dass das spec. Gew. eines Holzstücks, d. h. eines Aggregats von Holzfasern und Luft, keineswegs allein von dem spec. Gew. der Holzfaser abhängt, dass also nicht in allen Holzarten gleichviel Luft enthalten sei. *(Ann. der Pharm. XXXV. p.* 17—43).

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

(Hierzu eine Steindrucktafel No. I.)

Pharmaceutisches Central Blatt.

7. Novbr. 1840. № 47.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Hare's Apparat zur Wasserzersetzung und Wasserbildung. — Ueber den von Regnault zu Bestimmung der spec. Wärme nach der Vermischungsmethode angewendeten Apparat. — Apparate zu Beobachtung der rotatorischen Kraft der Flüssigkeit, von Biot. — Methode, Eisen und Stahl zu analysiren, von Berzelius.

Kl. Mitth. Abänderung der Brunner'schen Kaliumbereitungsmethode. — Darstellung von chemisch reinem kohlensauren Kali.

Hare's Apparat zur Wasserzersetzung und Wasserbildung.

Der Verf. bedient sich des in Fig. 9 abgebildeten Apparates zu Collegienversuchen nach grösserem Massstabe. Der 2 Fuss hohe, $1\frac{1}{2}$ Zoll im Lichten weite starke Glascylinder *A*, dessen unteres Ende weit und offen, das obere aber zusammengezogen und mit einer eisernen Hülse versehen ist, trägt etwa 3 Zoll unter seinem obern Ende die Tubulaturen *B b*; auch diese sind mit eisernen Hülsen versehen, in welche Stopfbüchsen eingeschraubt sind. Durch die Stopfbüchsen gehen Platindrähte *D d* in das Innere des Cylinders und sind dort mit Platinplatten verbunden, welche als Elektroden wirken sollen. In die obere Hülse ist ein eiserner Hahn *C* (mit Kegelventil) eingeschraubt, und mit einer bleiernen Röhre so verbunden, dass man den Cylinder, wenn er mit dem untern Ende in den Quecksilbertrog getaucht ist, luftleer machen und mit Quecksilber füllen kann. Das Quecksilber wird dann durch eine Mischung von gleichen Theilen Wasser und gesättigter Boraxlösung so weit verdrängt, dass es etwa 1 Zoll unter den Platinelektroden steht. Von den Platindrähten steht der eine, *d*, mit dem einen Ende eines Hare'schen Deflagrators von 100 Cruikshank'schen Plattenpaaren in Verbindung, der andere, rechtwinklig gebogene, *D*, taucht in einen Napf mit Quecksilber, welches durch einen andern Draht mit dem andern Ende des Deflagrators communicirt. So wie man die Säure auf die Platten des Deflagrators giesst, beginnt die Wasserzersetzung und man kann in wenig Minuten hinreichendes Gas erhalten, um dann, nach Unterbrechung des Stroms,

durch Nährung der Platinelektroden und Wiederherstellung des Stroms mittels des überspringenden Funkens das Wasser wieder bilden zu können. (*Sillim. amer. Journ. XXXVIII. p.* 336.)

Ueber den von Regnault zu Bestimmung der spec. Wärme nach der Vermischungsmethode angewendeten Apparat.

Es giebt bekanntlich drei Methoden zu Bestimmung der specifischen Wärme: 1) die Methode, welche sich des Calorimeters und schmelzenden Eises bedient. Dieselbe giebt exacte Resultate, wenn die äussere Temperatur wenig von 0° abweicht, ist aber nicht auf alle Körper anwendbar. 2) die von Dulong und Petit ausgebildete Abkühlungsmethode, welche nur wenig Substanz erfordert und auf alle pulvrige oder flüssige Substanzen anwendbar ist, leider aber auf mehrern noch keineswegs erwiesenen Voraussetzungen beruht; nämlich dass die Abkühlung des Körpers in allen Theilen durchaus gleichmässig statt finde, dass das Thermometer stets eine gleiche Wärmemenge ableite, dass jede zu prüfende Substanz mit derselben Leichtigkeit ihre Wärme an die umgebenden Wände abgebe und auch die ableitende Kraft dieser letztern, so wie das Strahlungsvermögen des Gefässes während der Dauer der Versuche durchaus dieselben bleiben. Der Verf. hielt daher eine vorläufige Prüfung dieser Methode für nöthig. Er brachte, wie Dulong u. Petit, die zu prüfenden Körper in Pulvergestalt in kleine cylindrische, aussen polirte, Silbergefässe von 26 Millim. Höhe und 10—25 Millim. Weite, in deren Achse sich ein kleines Thermometer befand, dessen Reservoir nur 15 Millim. lang und 2 Millim. weit war, das aber doch hinreichende Empfindlichkeit besass, dass 1 Grad C in der Röhre 1 Centim. Länge entsprach. Die Substanz wurde fest in das Gefäss gestampft, dann ein Deckel aufgesetzt, welcher nur das Thermometer durchliess, das Ganze auf 30—40° erwärmt und in einen luftleer gemachten, durch umgebendes Eis auf 0° erhaltenen Raum gebracht. Man beobachtete dann an einem guten Thermometer genau die Zeit, innerhalb welcher das Thermometer z. B. von 10° auf 5° sank. In 5 Versuchen füllte der Verf. dasselbe Gefäss mit Eisenfeile und beobachtete folgende Abkühlungszeiten: 45′, 34″; 43′ 40″; 44′ 31″; 42′ 48″; 42′ 45″. Bei allen Wiederholungen wurden gleiche Ungleichheiten bemerkt. Der Grund davon schien in der hygroskopischen Eigenschaft des Ueberzugs von Lampenruss zu liegen, mit dem das Abkühlungsgefäss innerlich überzogen war. Man liess daher nur ganz trockne Luft in den Apparat treten, wodurch sich die Differenzen zwar veränderten, aber doch immer zu gross blieben. Durch Vertauschung des Lampenrussüberzugs mit einem andern

wurden die Fehler noch verringert, aber der Verf. glaubte doch von dieser Methode, als einer zu unsicheren, abstrahiren zu müssen. 3) Die Methode der Vermischung beruht auf keiner hypothetischen Voraussetzung und giebt für gutleitende Körper von passender Form die genauesten Resultate; dagegen ist sie für schlechte Wärmeleiter und Substanzen, die nur in Pulvergestalt erhalten werden können, schwierig auszuführen. Obgleich sie eine grosse Menge von Vorsichtsregeln erheischt, so zog sie der Verf. doch vor, und seine kürzlich mitgetheilten Resultate über die spec. Wärme der Körper sind nach diesem Verfahren gewonnen. Die Art, wie dasselbe ausgeführt wurde, ist in Folgendem beschrieben, und Fig. 14 stellt die Haupttheile des angewendeten Apparates dar.

Der zu prüfende Körper wird in mehr oder minder grossen Stücken (oder, wenn er flüssig ist, in Glasröhrchen) in ein von feinem Messingdraht gefertigtes Körbchen *H*, in dessen Achse sich das Reservoir eines empfindlichen Thermometers befindet, gebracht. Dieses Körbchen wird mittels Seidenfäden in folgenden, durch Wasserdämpfe geheizten Apparat aufgehangen. Derselbe besteht aus drei concentrischen Weissblechcylindern, durch welche die Räume *A*, *B* und *C* gebildet werden. *A* ist oben und unten offen, wird aber durch den Deckel *b*, welcher die Thermometerröhre durchlässt, unten durch die beiden, an dem gemeinschaftlichen Handgriffe *m* befestigten, Register *R R′* geschlossen, während man erwärmt. Die Räume *B* und *C* sind dagegen allseitig geschlossen. In *B* treten durch die aus einem Dampfkessel kommende Röhre *V* stets Wasserdämpfe ein, während das Rohr *S* die abziehenden Dämpfe in einen Condensationsapparat leitet. *C* ist bloss mit Luft gefüllt, um den Wärmeverlust zu vermindern. Der ganze Apparat steht auf einem hohlen Blechuntersatze *D*, welcher fortwährend mit Wasser von der Temp. der umgebenden Luft gefüllt ist; es wird dadurch unterhalb ein Raum gebildet, welcher nach der einen Seite durch die hölzerne Wand *P* geschlossen, aber oben durch jenen Untersatz vor allem Einflusse einer Wärmestrahlung vom Apparate oder vom Dampferzeuger her geschützt ist. Auf der Tafel, welche den ganzen Apparat trägt, ist ein kleiner Wagen in einer Leitung verschiebbar (und zu diesem Ende *P* mit einem Ausschnitte versehen; dieser trägt mittels Seidenfäden das von Messingblech gefertigte Gefäss *H′*, in welches ein Thermometer von solcher Feinheit der Graduirung taucht, dass 1° C einen Raum von 15 Theilstrichen einnimmt, mittels der davor stehenden, an einem eingetheilten Stativ verschiebbaren, Loupe aber noch Zehntheile dieser Abtheilungen beobachtet werden können. In dieses Gefäss wird ein für alle Fälle bestimmtes Maass Wasser gebracht (aus dessen genau bestimmter Temperatur sich dann auch das jedesmalige Gewicht ergiebt), so, dass nach Eintauchung des Körbchens mit der zu prüfenden Substanz das Gefäss gerade

voll wird. — Man bringt nun das Körbchen mit der Substanz in den Dampfapparat, schliesst *A* oben und unten und lässt nun alles in diesem Zustande, während der Dampf zuströmt, bis das Thermometer ein stationäres Maximum (98—99°) erreicht und mindestens eine Stunde lang ohne grössere Schwankungen, als höchstens 0,1° C festgehalten hat. Dies dauert etwa 3 Stunden. Nun fährt man den Wagen mit dem Abkühlungsgefässe, welches mit Wasser von genau bestimmter Temperatur gefüllt ist (wobei das Thermometerrohr im Einschnitte der Gefässe *e e* aufgenommen wird), unter *A*, öffnet *R R*, lässt das Körbchen in das Abkühlungsgefäss herabsinken, hakt es los und fährt dann den Wagen wieder vor die Beobachtungsloupe. In 1 — 2 Minuten schon hat das Wasser das Maximum der Temperatur angenommen, welches man genau abliest und aus dem sich dann im Verein mit der Temperatur der zu prüfenden Substanz, dem Gewichte derselben und dem Gewichte des Wassers auf bekannte Weise die specifische Wärme ergiebt. Dabei sind jedoch noch einige Correctionen anzubringen. Erstens ist der Einfluss des Körbchens von Messingdraht, des Abkühlungsgefässes, des eingetauchten Theiles des Thermometers (Glas sowohl als Quecksilber) zu berücksichtigen, in der Art, dass man für jeden dieser Körper die Wassermengen ermittelt, denen sie in Bezug auf spec. Wärme entsprechen und diese zu der Wassermasse addirt. Z. B.

Messinggefäss*	=	55,15 Gr.	=	5,18 Wasser
Körbchen	=			1,72 „
Quecksilber**	=	7,62 „	=	0,251 „
Glas***	=	1,27 „	=	0,265 „
				7,416 Grm.

Die dem Körbchen entsprechende Grösse fällt, wenn man sie aus dem Gewichte des Körbchens und der spec. Wärme des Messings ermittelt, etwas zu gross aus, da das Drahtgewebe eine unverhältnissmässig grosse Oberfläche hat. Man bestimmte daher diese Grösse direct dadurch, dass man die schon bekannte spec. Wärme des Bleis in einem solchen Körbchen bestimmte und aus der Differenz jenen Einfluss berechnete. Als dadurch der Fehler ermittelt war, an welchem die berechneten Grössen leiden, wurden für Körbchen von andern Gewichten jene Grössen nur berechnet und corrigirt. Eine andere Correctur wird nöthig durch den Wärmeverlust, welchen das Wasser des Abkühlungsgefässes während der Beobachtung erleidet. Man kann dabei

---

* Spec. Wärme des Messings nach REGNAULT's Versuchen = 0,09391, des Wassers bei 100° = 1,00709.

** Spec. Wärme des Quecksilbers = 0,03332.

*** Spec. Wärme des Glases = 0,19768.

füglich nur die letzten $\frac{3}{4}$ der zur Beobachtung verwendeten Zeit in Betracht ziehen, da anfangs das Wasser noch die Temp. der umgebenden Luft hat. Durch directe Beobachtungen über die Abkühlung des Wassers hat der Verf. ermittelt, dass, wenn d die Differenz zwischen dem beobachteten Maximum der Temperatur des Wassers und der äussern Lufttemperatur, t aber die Anzahl Secunden bedeutet, welche die Beobachtung dauerte, dann die Correction D in Graden Cent. $= t \,.\, 0°{,}0001386\, d$ ist. Für Terpentinöl, welches für manche Fälle als Abkühlungsmedium angewendet werden muss, ist $D = t \,.\, 0°{,}0002075\, d$.

Ist der zu prüfende Körper flüssig, so werden etwa 15 Millim. weite Glasröhrchen nicht ganz damit angefüllt, an beiden Enden zugeschmolzen und in das Körbchen gebracht. Die Abkühlung dauert etwas länger und die Glasröhren müssen natürlich in die Correction aufgenommen werden.

Pulvrige Substanzen erhalten zuweilen durch Hämmern oder durch Anknoten mit etwas Wasser und Glühen hinreichende Consistenz, um zu den Versuchen dienen zu können. Ist alles dies nicht möglich, so muss man das Pulver in kleine, 60 Millim. lange, 15 Millim. weite Cylinder von äusserst dünnem Messingblech einstampfen und so in das Körbchen bringen. Dadurch wird aber die Abkühlungszeit auf 10—15 Minuten verlängert, die eben erwähnte Correction für den Wärmeverlust des Wassers vergrössert und eine neue Fehlerquelle dadurch erzeugt, dass der zu prüfende Körper zu der Zeit, wo das Thermometer im Wasser das Maximum zeigt, doch allemal noch wärmer ist, als das Wasser. Dieser Temperaturüberschuss ergiebt sich durch Vergleichung der Abkühlung gleicher Gewichte Wasser in gleichen Zeiten, unter den angegebenen Umständen und wenn der eingetauchte Körper genau die Temperatur des Wassers hat. Ist nämlich d' der Bruchtheil eines Grades C, um welchen das Thermometer in 5 Minuten unter den angegebenen Umständen sinkt, d' der berechnete Bruchtheil eines Grades, um welchen sich das Wasser ohne neu zutretende Wärme in derselben Zeit abkühlen würde, A die Masse des Wassers, t aber die Temperaturdifferenz zwischen dem eingetauchten Körper und dem Wasser zur Zeit des an letzterem beobachteten Maximums, M das Gewicht des eingetauchten Körpers und C dessen annähernde specifische Wärme, so ist

$$t = \frac{A\,(d'' - d')}{M\,c\,(1 - \frac{1}{e^{mt}})}$$

in welchem Ausdrucke nur e^{mt} noch zu bestimmen ist. Dies geschieht durch einen Versuch, dessen Resultat für alle analoge Versuche gültig bleibt. Man bringt nämlich in den Messingcylinder das Pulver eines Körpers von ähnlicher Natur, wie der geprüfte war, aber dessen spec. Wärme bereits in Stücken

hat genau bestimmt werden können, bestimmt die spec. Wärme auf die angegebene Art und vergleicht das Resultat mit der wahren spec. Wärme des Körpers.

Alle Körper, welche in erbsengrossen Stücken angewendet werden können, sind für diese Methode gleich geeignet und erfordern keine grössern Abkühlungszeiten als 1 — 2 Minuten. Nur krystallinisch erstarrte Körper, z. B. Schwefel, geben wegen der eingeschlossenen kleinen leeren Räume weniger genaue Resultate.

Auch für in Wasser lösliche Körper lässt sich diese Methode anwenden, wenn man statt des Wassers Terpentinöl, dessen spec. Wärme = 0,42593 gefunden wurde, zur Abkühlungsflüssigkeit gebraucht. Die für dasselbe nöthige Correction ist bereits oben erwähnt. Die geringe spec. Wärme des Terpentinöls macht es übrigens auch vorzüglich geeignet zu solchen Versuchen, wo nur eine sehr geringe Menge von der zu untersuchenden Substanz zu Gebote steht. *(Ann. de Ch. et de Phys. LXIII.* 1840. *Janv. p.* 11—36.)

Ueber die Apparate zu Beobachtung der rotatorischen Kraft der Flüssigkeiten, von Biot.

Da neuerdings bekanntlich durch die französischen Chemiker die Beobachtung der Richtung und des Grades eigenthümlicher Drehungskraft, welche manche Flüssigkeit auf einen durch sie hindurchgehenden polarisirten Lichtstrahl ausüben, zu dem Range eines optisch-chemischen Reagens erhoben worden ist, wird es nöthig sein auch die Bemerkungen Biots über Construction und Gebrauch der zu solchen Beobachtungen nöthigen Apparate mitzutheilen.

Die Apparate sind sehr einfach; das weisse Licht der Wolken wird mit einem schwarzen polirten Glase aufgefangen und durch ein Rohr geworfen, in welchem Scheidewände von solcher Direction angebracht sind, dass ein Lichtbündel durch Reflexion vollkommen polarisirt durchgeht. So trifft es auf die Oberfläche eines doppeltbrechenden achromatischen Prisma's, welches auf einer beweglichen Alhidade im Mittelpunkt eines eingetheilten Kreises liegt; der Kreis aber und das Prisma stehen senkrecht auf den Strahl. Nun dreht man mittels der Alhidade das Prisma so, dass sich der Winkel, den dasselbe mit der Reflexionsebene bildet, stets verändert, und zwar so lange, bis das erscheinende Bild nur das ganz einfache, durch einfache Refraction entstandene ist. Der Punkt, bei welchem die Alhidade auf dem eingetheilten Kreise stehen bleibt, wenn diess für den vollständig polarisirten Lichtstrahl der Fall ist, ist der Nullpunkt der directen Polarisation; man

lässt denselben mit dem Nullpunkte der Theilung zusammenfallen. Schliesst man nun verschiedene Flüssigkeiten in kurze, durch zwei dünne Glasscheiben verschlossene Cylinder ein, und lässt den polarisirten Strahl, ehe er das Prisma trifft, hindurchgehn, so wird entweder der Nullpunkt unverändert bleiben *(liquides moléculairement inactifs)*, oder man wird die Alhidade nach rechts oder links (die Kreisebne vertikal und den Nullpunkt oben, den Beobachter vor dem Kreise stehend gedacht) um verschiedne Weiten drehen müssen (was durch rechts oder links gerichtete Pfeile und beigesetzte Zahlen angedeutet wird), bis man den Punkt wieder findet, wo ein gewöhnliches, einfaches Bild erscheint *(liquides moléculairement actifs)*. Die Grösse des Winkels, den die Alhidade so beschreiben muss, hängt neben der Natur der Flüssigkeit (und ihrer Concentration, wenn es eine Lösung ist) auch von der Dicke der Flüssigkeitsschicht ab; die Drehungskräfte werden auf gleich dicke Flüssigkeitsschichten berechnet. — Der Verf. hat sich übrigens zu seinen bisherigen Versuchen ausschliesslich des durch rothe Gläser isolirten rothen Strahles bedient, und auf diesen beziehen sich seine Angaben. Beobachtet man indessen die ausserordentlichen Farbenspectra, welche das weisse Licht zeigt, wenn die Alhidade nicht auf *O* steht, so findet man, dass die Ablenkungen der verschiednen einfachen Strahlen ziemlich proportional den Quadraten der Undulationslängen sind. Man kann so die Farben der Bilder in jeder Stellung des Prisma's im Voraus genauer bestimmen, als es die Beobachtung gestattet. Eine der Farben, ein dem tiefen Blau unmittelbar folgendes und dem Gelblichroth unmittelbar vorhergehendes, nicht zu verkennendes Violettblau, entspricht genau dem reinen gelben Strahle. Man kann sich dieses Umstandes bedienen, um auch das weisse Licht zu den genauesten Beobachtungen zu benutzen. Nur die Weinsäure, welche überhaupt in allen hier einschlagenden Verhältnissen merkwürdig abweicht, verhält sich anders, und macht die Anwendung des rothen Strahles unerlässlich.

Der Spiegel, welcher den Strahl durch Reflexion polarisiren soll, muss mit der Achse des Rohres einen Winkel von circa 35° 30′ machen. Er wird deshalb drehbar an eine mit dem Rohre aus einem Stücke bestehende Achse befestigt und mit einer Schraube festgestellt. In der Regel umgiebt man diese Achse mit einem eingetheilten Kreis, den der Spiegel mit sich nimmt, bis der an der Achse befestigte Zeiger auf 35° 30′ steht. Diese Methode ist aber ungenau, vorzüglich da man, insofern das weisse Licht nie vollständig polarisirt wird, wegen der ungleichen Brechbarkeit einzelner Strahlen, durch kleine Abänderungen die vortheilhafteste Stellung ermitteln muss. Cauchoix hat zu dem Ende die in Fig. 15 abgebildete Vorrichtung angegeben. Man befestigt an die Fassung *a* des Spiegels eine Schraubenspindel *b c*, welche sich in *b* um ein Charnier dreht, am Ende den Mutterschraubenkopf *f* trägt,

über den sich der Ring *d* legt und von *b* bis *d* mit einer Spiralfeder umgeben ist, welche *d* immer fest gegen *f* andrückt. Der Ring *d* ist an der Feder *e* befindlich und diese an das Lineal *g* befestigt, welches sich in *h* um das feststehende Lineal *k* drehen lässt, bis der verlangte Punkt des eingetheilten Kreises *i* von dem auf *k* angebrachten festen Zeiger correspondirt. Mittelst der Schraube *f* lasse sich so die feinste Stellung des Spiegels ausführen.

Am besten für die Versuche ist das weisse Licht der Wolken, besonders von der Mittagsseite her. Man schützt den Spiegel durch Seitenwände gegen directe Sonnenstrahlen. Es ist ferner für genaue Beobachtungen durchaus nöthig, dass sich der Beobachter sammt dem ganzen Apparate in einem dunkeln Zimmer befinde, aus welchem nur das vordere Ende des Rohres mit dem reflektirenden Spiegel herausragt. In dem Fensterladen muss jedoch eine Klappe befindlich sein (deren Oeffnung jedoch stets durch weisses Papier verschlossen bleibt), durch welche der Beobachter von seinem Sitze aus von Zeit zu Zeit so viel Licht einlassen kann, als zu Beobachtung des getheilten Kreises nöthig ist.

Der schwarz angestrichne feste Tisch, welcher den ganzen Apparat trägt, muss seiner ganzen Länge nach einen Schlitz haben, in welchem die Füsse des Apparats so hin und her gleiten, dass eine kleine Seitenbewegung noch möglich ist. Hat man so die Füsse in eine Vertikalebne mit dem reflektirten Strahle gebracht, so schraubt man sie fest. Die Höhe des Tisches sei so, dass das Prisma stets in gleicher Höhe mit dem Auge des, am besten stehenden, Beobachters sich befindet.

Das anzuwendende doppeltbrechende Prisma darf das weisse Licht nur in zwei rechtwinklige polarisirte Bündel spalten. Man schneidet daher an einem Kalkspathchomboëder die eine Fläche so zu, dass sie eine Neigung von wenigen Graden gegen die entgegengesetzte enthält. Den weggenommenen Theil des Krystalls ersetzt man durch ein mit etwas verdicktem Terpentinöl aufgeklebtes Glasprisma so, dass der Achromatismus ziemlich wiederhergestellt wird. Dieses System wird so auf die Alhidade des eingetheilten Kreises befestigt, dass die natürliche Fläche des Kalkspathkrystalls unmittelbar den polarisirten Lichtstrahl aufnimmt. Die Blenden im Rohre, welche den Durchmesser des polarisirten Lichtbündels bestimmen, müssen eng genug sein, dass das doppeltbrechende Prisma die beiden entstandenen Bilder vollständig trennt, ohne sie doch zu sehr zu entfernen.

Die Röhren, in welche man die zu prüfenden Flüssigkeiten einschliesst, sind doppelter Art, entweder von inwendig verzinntem Kupfer, oder von Glas. Beide sind durch polirte Glasplatten an beiden Enden geschlossen; bei der ersten Art sind eben diese mittels Bleiweisskitt auf ungeschliffne Kupferringe

befestigt, welche in die Cylinder passen, während man auf die gläsernen Cylinder die Glasplatten nur mit verdicktem Terpentinöl oder einem ähnlichen Mittel aufklebt. Vollständiger Parallelismus der Flächen ist natürlich erforderlich. Die Glascylinder werden, wenn sie gefüllt sind, in kupferne Gehäuse eingeschlossen, deren Deckel Löcher haben, um den Strahl durchzulassen. Die Deckel dieses Gehäuses halten zugleich die Deckplatten des Glascylinders fest. Man muss sich natürlich mit solchen Cylindern von verschiedenen Längen und Weiten versehen. Doch sind nicht ohne Noth zu enge Röhren anzuwenden. Muss man diess, z. B. bei seltenen Körpern, so ist die nachtheilige Einwirkung der Wände durch eingebrachte silberne Blenden zu schwächen. — Bei den kupfernen Cylindern beobachtet man folgendes Verfahren: Man misst die Länge derselben, setzt dann die Ringe mit den Glasscheiben ein und nähert Beide einander so weit als nöthig. Die Höhe der im letzten Falle zwischen beiden Scheiben eingeschlossenen Flüssigkeitsschicht ist = der Summe der Höhe beider Ringe von ihrem Rande an bis zur innern Fläche der Glasscheiben. Man braucht nun in jedem Falle, wenn man den Apparat gefüllt hat, wobei der eine Deckel am Ende des Cylinders bleibt, nur den Abstand der andern Scheibe vom Cylinderende zu messen, um daraus die Länge der Flüssigkeitssäule zu finden. Damit man die Luft vollkommen austreiben könne, haben der Cylinder an einem Ende und der Ring desselben Endes correspondirende kleine Oeffnungen.

Fig. 16 erläutert endlich noch die für die Beobachtungsröhre bestimmten Träger; die das Rohr aufnehmende Gabel ist durch ein Gelenk mit der Säule verbunden, und kann durch eine Schraube festgestellt werden. Eben so ist am untern Ende des Fusses eine Schraube zu Fixirung des Ganzen in der Spalte des Tisches. Um die mühsame Arbeit der genauen Neigungsbestimmung der Gabel nicht wiederholen zu müssen, giebt man den Metallhüllen aller Beobachtungsröhren denselben Durchmesser. Für engere Röhren (von ebenfalls gleichem Durchmesser) legt man in die Gabel das Stück *s*, welches dieselbe aufnimmt und richtig centrirt ist.

Biot legt grosses Gewicht darauf, dass man zu Versuchen dieser Art ein ganz besonderes Cabinet habe, weil es nur dann möglich ist, die umständlichen Stellungscorrectionen der Theile des Apparates u. s. w. nicht öfters wiederholen zu müssen, und alle Versuche nur durch Drehung der Alhidade auszuführen. Die Optiker Cauchoix und Soleil in Paris verfertigen dergleichen Apparate.

Um aus den Beobachtungsresultaten die absolute, d. h. auf den rothen Strahl, auf gleiche Dicke der Flüssigkeitsschicht und gleiche Dichtigkeit bezogne, Drehungskraft x zu finden, giebt die Formel $x = \frac{\alpha}{l\,\varepsilon\,\delta}$, worin α

der beobachtete Ablenkungsbogen, l die Länge des Flüssigkeitscylinders, ε der Gehalt der Flüssigkeit an der eigentlich wirksamen Substanz und δ die Dichtigkeit der geprüften Flüssigkeit ist.

Der Verf. fügt bei, dass sich seine vorzüglichsten Abhandlungen über diesen Gegenstand finden in den *Mémoires de l'Academie des Sciences II.; III.* 39; *XIII.* 437; *XIV.* 93; *XVI.* 229 und den *Nouvelles Annales du Museum III.* 47. (*Comptes rendus T. XI. p.* 413 — 432.)

Methode Eisen und Stahl zu analysiren, von Berzelius.

Im Winter 1837 — 1838 wurden officiell unter der Leitung von Berzelius in Stokholm von L. Svanberg und Ullgren mehrere Sorten von Gusseisen und Stabeisen analysirt. Die Operations-Methode, welche dabei gewählt wurde, schien zum Zweck zu führen.

Wird Eisen mit einer Lösung von Kupferchlorid übergossen, so wird bekanntlich das Kupfer gegen Eisen ausgetauscht. Dabei entsteht keine Gasentwickelung, und der Gehalt des Eisens an Kohlenstoff, Phosphoreisen, Arsenikeisen, Kiesel, in Kieselsäure verwandelt u. s. w., bleibt mit dem gefällten Kupfer vermischt übrig.

Für die Analyse wird das Gusseisen in kleine Stücke zerschlagen, das geschmeidige Eisen am besten in Gestalt von Dreh- oder Feilspänen angewandt. Das Puddeleisen, welches mit Schlacken vermischt ist, und wovon die Schlackentheile beim Feilen oder Drehen abgesondert werden, wendet man in kleinen Stücken an. Ist die Kupferlösung frei von überschüssiger Salzsäure, so bildet sich kein Chlorür, besonders wenn zugleich Wärme vermieden wird. Wenn die Farbe der Flüssigkeit ausweist, dass das Kupfer beinahe ausgefällt ist, wird die Kupferchloridlösung erneuert, oder krystallisirtes Kupferchlorid zugesetzt. Wenn dann auch in gelinder Wärme kein Kupfer mehr gefällt wird, so lässt man das Gemisch noch 24 Stunden stehen, um sicher zu sein, dass alles Eisen aufgelöst worden ist.* Man hat nun 2 Wege zu wählen.

---

* Die Anwendung von Kupferchlorid zur Entdeckung eines Kohlenstoffgehalts in Metallen ist von grossem Werth. So ist es z. B. schwer, einen Gehalt an Kohlenstoff im Kupfer zu entdecken, weil sowohl Salpetersäure als auch ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali die Kohle mit dem Kupfer oxydirt. Aber wenn das Kupfer mit Salzsäure und Kupferchlorid behandelt wird, so bleibt die Kohle zurück, nachdem sich das Kupfer zu der schwarzen intermediären Chlorverbindung aufgelöst hat. Karsten hat Berz. mitgetheilt, dass er auf diese Weise Kohle in mehreren Proben des im Handel vorkommenden Nickels gefunden habe, so wie auch in mehreren Hüttenproducten, z. B. im Kupferrohstein. In einer Eisensau, welche sich bei der Zugutemachung des

1. Bei geschmeidigem Eisen, welches eine leicht verbrennliche Kohle absetzt, wird die Masse, so wie sie ist, abfiltrirt. Die Filtrirung geschieht nicht durch Papier in einem gewöhnlichen Trichter, sondern in einem weiten Rohr von Glas, welches an einem Ende etwas ausgezogen ist. In das ausgezogene Ende wird ein Pfropf von reinem Platinschwamm eingesetzt, der vorher mit Schwefelsäure ausgekocht, gewaschen und geglüht worden ist. Auf diesen bringt man in das Rohr die Masse, und, nachdem die Flüssigkeit durchgelaufen und alles in das Rohr eingespült worden ist, wird sie gewaschen, erst mit Wasser, dann mit Salzsäure und am Ende wieder mit Wasser. Die Masse wird in dem Rohr getrocknet, was langsam geschieht, wenn man nicht eine Vorrichtung hat, um das Rohr mittelst Körken in einem Metallgefäss zu befestigen, welches zur Aufnahme der Körke mit Oeffnungen versehen ist. In dieses Gefäss wird dann Wasser gegossen, so dass das Rohr davon bedeckt wird, und das Wasser zum Kochen gebracht, während Luft mit Hülfe eines Saugapparats durch das Rohr geleitet wird.

Das Rohr wird nun herausgenommen, mit dünnem Blech von Eisen oder Platin umwickelt, und die Masse in einem Strom von Sauerstoffgas erhitzt, wobei das Kupfer und die Kohle oxydirt werden. Das Gas, welches man über die glühende Masse streichen gelassen hat, leitet man durch Chlorcalcium, fängt es dann über Quecksilber auf, und bestimmt den Kohlensäuregehalt darin nach der Vorschrift, welche in Berzelius Lehrbuche der Chemie, dritte Auflage, Bd. VII. S. 628—629, gegeben ist.

2. Beim Gusseisen, welches bedeutende Mengen von Graphit zurücklässt, ist es nicht möglich, auf diese Weise die Kohle zu verbrennen. Deshalb wählt man hier folgenden Ausweg: Nachdem das Eisen sich aufgelöst hat, digerirt man die rückständige Masse mit Salzsäure und Kupferchlorid, bis sich das Kupfer aufgelöst hat, und nur noch Kohle, Kieselerde u. s. w., übrig sind, ein Ausweg, der auch beim geschmeidigen Eisen in Anwendung gebracht werden kann. Dann wird die Masse in den eben erwähnten Filtrir-Apparat gebracht, von Kupferchlorid mit Salzsäure und von Salzsäure mit Wasser abgewaschen und darauf das Rohr auf die angeführte Weise getrocknet.

Die Kohlenmasse, welche nun zurückbleibt, besteht aus Graphitblättchen und Kohle, die mit dem Eisen chemisch verbunden gewesen war und durch die Verbindung des Eisens mit Chlor abgeschieden wurde. Diese Kohle ist nicht reine Kohle: in dem Augenblicke, worin sie abgeschieden wurde, verbindet sich wenigstens ein Theil davon mit den Bestandtheilen des

---

Eisens aus einer alten Schlackenhalde gebildet hatte, und welche silberweiss war, von blättrigem Bruch und von 7,17 specif. Gewicht, fand er 1,891 Kohle, 8 871 Silicium, mit geringen Mengen von Schwefel, Aluminium u. s. w., und 87,623 Procent Eisen.

Wassers. Wenn daher diese Masse der trocknen Destillation im luftleeren Raum unterworfen wird, so liefert sie Producte der trocknen Destillation, es ist also nicht möglich, sie durch Trocknen bei + 100° in atmosphärischer Luft oder bei noch höherer Temperatur in Wasserstoffgas, in dem Zustande zu bekommen, dass ihr Verlust beim Brennen in einem offenen Gefäss den Kohlenstoffgehalt mit einiger Zuverlässigkeit ausweise. Zu diesem Zweck muss sie in Sauerstoffgas verbrannt werden, was in demselben Rohr auf gleiche Weise, wie mit dem Kupfergemisch, geschieht. Das Gas wird von der Kohle durch ein Rohr mit Chlorcalcium geleitet und dann über Quecksilber aufgefangen. Aber dass auf diese Weise auch der Graphit verbrenne, grenzt an das Unmögliche; man unterbricht daher die Operation, nachdem das Glühen im Sauerstoffgas eine Weile fortgedauert hat. Man hat nun eine Masse, die aus Kohle und unverbrennlichen Stoffen besteht, welche durch anhaltendes Brennen im offenen Platintiegel bei völligem Rothglühen von Kohle befreit werden können, wobei dann der Verlust den Kohlenstoffgehalt richtig ausweist. Der Platinschwamm, in dessen Theile sich Kohle eingehüllt hat, wird auch hineingelegt. Daher muss er vorher gewogen werden, um sein Gewicht dann abrechnen zu können. Wenn dieser Verlust dem Kohlengehalt zugerechnet wird, welcher aus dem erhalten wird, welchen Kali aus dem aufgesammelten Sauerstoffgas aufgenommen hat, so bekommt man den Kohlengehalt und einen ungefähren Begriff von dem, welcher mit dem Eisen chemisch verbunden, und wie viel als Graphitblättchen im Gusseisen eingeschlossen war. Genau wird das Resultat nicht, weil etwas von den Blättchen im Sauerstoffgas oxydirt wird.

Man kann auch die von Gusseisen zurückbleibende Kohle mit chlorsaurem Kali und Kochsalz verbrennen, nach Art einer organischen Analyse, wobei der ganze Gasgehalt über Quecksilber aufgesammelt wird. Aber die Verbrennung des Graphits geschieht langsam, und glückt auf diese Weise nicht immer sicher.

Der verbrannte Rückstand von Stabeisen besteht aus Kupferoxyd und Kieselsäure, so wie auch, wenn Puddeleisen analysirt wird, aus aller der Schlacke, welche dieses einschliesst und wovon ein Theil schon während der Operation zersetzt worden ist. Das Kupferoxyd wird in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure aufgelöst, wobei die Kieselerde und das Unzersetzte von der Schlacke zurückbleibt, woraus dann die Kieselerde mit kochendem kohlensaurem Kali oder Natron ausgezogen wird. Die Schlacke wird so leicht durch Säuren zersetzt, dass man, nach Svanberg's Versuchen, ihren Gehalt in einem damit gemischten Eisen auf keine andere Weise richtig bestimmen kann, als durch Vergleichung der Menge des Wasserstoffgases, die es weniger als reines Eisen entwickelt.

Der durch Verbrennung von Kohle befreiete Rückstand von Gusseisen wurde mittelst Fluorwasserstoffsäure oder durch Glühen mit kohlensaurem Alkali analysirt. Wenn das Gusseisen auch Schlackentheile enthält, so kann man hier damit anfangen, die freie Kieselsäure durch Kochen mit kohlensaurem Natron auszuziehen. Bei allen diesen Versuchen ist es recht schwierig, die Kieselerde aus der eingemischten Schlacke zu scheiden, denn das, was von der Schlacke zersetzt wird, lässt Kieselerde übrig, die dem Eisen angehört zu haben scheint, und ein Theil von der Kalkerde der Schlacke wird mit dem Kupferchlorür in der Salzsäure aufgelöst.

Es verdient versucht zu werden, nach dem Ausziehen des Eisens mit Kupferoxyd aus dem gewaschenen Kupfergemisch die Kieselerde, welche sich in Gestalt von Silicium auf Kosten des Kupfers oxydirt hat, mit kochendem kohlensauren Natron auszuziehen. Ein solcher Versuch ist noch nicht angestellt worden.

Der Schwefel wird im geschmeidigen Eisen und im Gusseisen entdeckt, und seiner Menge nach auf die Weise bestimmt, dass man z. B. 10 Grammen Eisen in Salzsäure auflöst in einem passenden Gasentwickelungsapparate, aus dem das Gas durch ein Absorptionsrohr der Art geleitet wird, wie es Liebig zur Sättigung des Alkohols mit Chlorgas beschrieben hat, in welches man eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die mit Ammoniak vermischt ist, gegossen hat. Gegen das Ende wird Wärme angewandt, um die Einwirkung der Säure auf das Eisen zu vollenden. Bei langsamer Gasentwickelung wird aller Schwefelwasserstoff von der Flüssigkeit eingesogen, die jedoch auch von Schwefelfreiem Eisen einen schwarzen Niederschlag von Kohlensilber absetzt, herrührend von der Kohle, die bei der Auflösung mit dem Wasserstoff weggeht. Der schwarze Niederschlag wird abgeschieden und mit Salpetersäure behandelt und, nachdem er völlig aufgelöst worden ist, das Silber durch Salzsäure ausgefällt, sowie die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Die filtrirte Lösung wird auf einen möglichen Gehalt an Arsenik geprüft, der jedoch gewöhnlich ungelöst bleibt in Gestalt von Arsenikeisen, gleichwie der Phosphor in Gestalt von Phosphoreisen zurückbleibt.

Die Eisenlösung, welche sich bei dem Versuche gebildet hat, wird von dem Ungelösten abfiltrirt, und dieses wohl ausgewaschen. Das Durchgegangene wird mit Salpetersäure gekocht, was jedoch eine unsichere Oxydations-Methode ist, oder besser durch im Ueberschuss hineingebrachtes Chlorgas in Chlorid verwandelt, und darauf das Eisenoxyd durch fortgesetzte Digestion mit kohlensaurem Bleioxyd ausgefällt. Die Lösung wird abfiltrirt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, und das Zurückbleibende mit Alkohol von 0,86, welcher das Chlorblei ungelöst zurücklässt und die Salze

von Alkali, Kalkerde, Mangan, Kobalt, Nickel, u. s. w. aufnimmt, im Fall sie vorhanden sind, welche dann nach gewöhnlichen Vorschriften aufgesucht und von einander geschieden werden. In dem Niederschlage mit dem kohlensauren Bleioxyd sucht man Titanoxyd, Manganoxyd und Thonerde. Wenn die Oxydirung des Eisens mit Chlor geschieht, so wird das Manganoxyd durch das kohlensaure Bleioxyd ausgefällt, aber das Oxydul bleibt in der Lösung, wenn Salpetersäure angewandt worden war.

Was Salzsäure von dem Eisen ungelöst zurücklässt, wird mit Salpeter und kohlensaurem Natron gemischt, und im Silbertiegel bis zur völligen Oxydation geglüht. In der mit Salpetersäure gesättigten und zur Abscheidung der Kieselsäure abgedunsteten Lösung der Salzmasse sucht man Arseniksäure, Phosphorsäure, Vanadinsäure, Titansäure, die hauptsächlich mit der Kieselerde zurückgeblieben sind, Molybdänsäure u. s. w. *(Berz. Jahresbericht XIX. p. 281 — 288).*

Kleinere Mittheilungen.

Abänderung der Brunner'schen Kaliumbereitungsmethode. Hare stellt die Entwicklungsflasche aufrecht und umgiebt sie mit einem Eisencylinder, dessen Boden auf Krolinziegeln ruht. Es wird so eine gleichförmigere Einwirkung der Hitze auf die Flasche erreicht. Zum Auffangen des Kaliums wird in die Flasche ein 2″ im Lichten weites eisernes Rohr eingeschraubt, dessen anderes Ende durch einen Pfropf mit enger Bohrung verschlossen ist. An diesen wird ein Bleirohr befestigt, welches man so unter die Feuerung leitet, dass sich das erscheinende Wasserstoffgas sogleich entzündet und als Index des Fortgangs des Processes dient. Es ist also kein Steinöl nöthig. Um die Röhre zu entleeren, kühlt man sie durch Wasser ab, schraubt sie von der Flasche ab, verschliesst das so geöffnete Ende sogleich durch einen Pfropf, und bringt nun die Röhre in einem eigenen Ofen senkrecht so an, dass das mit dem durchbohrten Pfropfe versehene Ende unten hervor und in mit Steinöl oder Wasserstoffgas gefüllte Vorlagen hineinragt. Man erhitzt dann das Rohr zum Rothglühen, bis alles Kalium in die Vorlagen getrieben ist. *(Sillim. amer. Journ. XXXVIII. p. 338.)*

Darstellung von chemisch reinem kohlensauren Kali nach Duflos. Krystallisirtes einfach-kohlensaures Kali wird in der doppelten Menge reinen Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und mit einer ebenfalls filtrirten Lösung von unkrystallisirter käuflicher Kleesäure neutralisirt. Man lässt die Flüssigkeit 24 Stunden ruhig stehen, filtrirt abermals und verdampft endlich zur Krystallisation. Das krystallisirte neutrale kleesaure Kali wird in 4 Th. reinem Wasser gelöst und zu dieser Lösung, auf 12 Th. gelösten Salzes, 8 Th. in der doppelten Menge heissen Wassers gelöste Kleesäure zugefügt. Man lässt die Mischung unter fortdauerndem Umrühren erkalten, sammelt das abgeschiedene zweifach-kleesaure Kali in einem Filter, lässt gut

abtröpfen, giesst das Filter von Neuem mit kaltem destillirten Wasser voll, lässt abermals abtropfen und prüft das zuletzt Abtropfende mit Silberlösung. Sollte noch eine Trübung statt finden, so wiederholt man das Auswaschen mit destillirtem Wasser noch einmal. Man lässt hierauf das Salz trocken werden und verwandelt es endlich in kohlensaures Kali, durch allmäliges Eintragen in einen glühenden Silber- oder Platintiegel. *(Arch. der Pharm. XXIII. S.* 306.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

In allen Buchhandlungen ist gratis zu haben:

Verzeichniss einer Sammlung vorzüglicher **medicinischer, chemischer, naturwissenschaftlicher und philosophischer Werke** aus dem Verlage der H. Laupp'schen Buchhandlung in Tübingen, welche bis Ende Juli 1841 im Preise **bedeutend** herabgesetzt sind.

Die vollständige Sammlung kostet im Ladenpreise 40 Rthlr. 4 Gr. oder 70 Fl. 39 Kr., jetzt aber nur **10 Rthr. oder 17 Fl.**

Vom 1. *August* 1841 *an treten die Ladenpreise* **unbedingt** *wieder ein.*

Zu den beigesetzten Preisen bin ich zu verkaufen beauftragt:

Dörffurt, neues deutsches Apothekerbuch. 5 Bände. 1801—1812. Pappband 5 Thlr.

Berzelius, Lehrbuch der Chemie, von Blöde und Palmstedt. 2 Bde. 1823. 1824. Halbfranzband 3 Thlr.

Macqueur, chemisches Wörterbuch nebst Zusätzen von Leonhardi. 8 Bde. 1781—1783. Halbfranzband 6 Thlr.

Buchner, vollständiger Inbegriff der Pharmazie in ihren Grundlagen und pract. Theilen. Ein Handbuch für Aerzte und Apotheker. I. II. III. 1. und VIII. Hlbfzbd. IV. 3. roh. 1821—1826. $5\frac{1}{2}$ Thlr.

Catechismus der Botanik. Hlbfzbd. 1820. $\frac{2}{3}$ Thlr.

Accum, chemische Belustigungen. Hlbfzbd. 1824. $\frac{3}{4}$ Thlr.

Bischoff, botanische Kunstsprache. Hlbfzbd. 1822. $\frac{3}{4}$ Thlr.

Bestellungen darauf erbitte ich mir frankirt.

Leipzig, den 1. November 1840.

Heinr. Weinedel.

So eben haben wir als Fortsetzung versandt:

Dr. Thomas Grahams

Lehrbuch der Chemie.

Bearbeitet

von

Dr. Fr. Jul. Otto,

Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig.

5te bis 7te Lieferung

mit 83 in den Text eingedruckten Holzschnitten.

gr. 8. fein Velinpap. geh. 1½ Thlr.

Der Subscriptionspreis jeder Lieferung ist 12 Ggr., und der bei Vollendung des ganzen Werkes eintretende Ladenpreis 16 Ggr. für jede Lieferung.

Ueber die von Herrn Prof. Otto für zweckmässig erachtete Eintheilung, das Lehrbuch der Chemie, statt wie es früher der Fall war, in einem Bande jetzt in drei Bänden erscheinen zu lassen, spricht sich derselbe in einer der eben erschienenen Lieferungen beigegebenen Benachrichtigung aus, worauf wir hinzuweisen uns erlauben.

Braunschweig, 1. October 1840.

Friedrich Vieweg und Sohn.

In der H. Laupp'schen Buchhandlung ist so eben erschienen und an alle Buchhandlungen als Fortsetzung gesandt:

Berzelius, J., Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften. Im Deutschen herausgegeben von F. Wöhler. 19r Jahrgang 1s Heft. gr. 8. geh. Preis 3 Fl. oder 1 Thlr. 18 Ggr.

Das zweite Heft wird baldmöglichst nachfolgen.

Herbarien-Anzeige.

Bei dem Unterzeichneten sind nach dem natürlichen System geordnete und mit aller Sorgfalt eingelegte Herbarien von wildwachsenden und cultivirten Arzneipflanzen mit ihren Verwechselungen zu haben. Ein solches Herbarium besteht in 4 Centurien, auf Verlangen werden jedoch mehr als 4 Centurien, wie auch vollständige forst- und landwirthschaftliche Herbarien geliefert. Jede Centurie kostet 2 Rthlr. 18 Ggr. Cour.

J. Voss, Universitätsgärtner in Göttingen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

14. Novbr. 1840. № 48.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Berzelius über Alkohole und Aldehyde. — Berzelius über Frémy's Fettsäuren. — J. Fr. Simon über Couërbe's Gehirnfette. — Fritzsche über salpetrige Säure und ihre Verbindung mit Salpetersäure. Kl. Mitth. Alloxantinamid.

Berzelius über Alkohole und Aldehyde.

Bei Gelegenheit der Relation über Kane's bekannte Abhandlung vom Mesityl, sagt Berzelius:

Die Anzahl der organischen Verbindungen, welche dem Alkohol gleichen, vermehrt sich; es wird nothwendig, über die Nomenclatur-Principe übereinzukommen, um nicht von verschiedenen Entdeckern mit barbarischen und abweichenden Namen belästigt zu werden. Solche, wie *Bihydrate de mésitylène* fallen mit der Theorie von selbst zusammen. Dass das Aceton der Klasse der Alkoholarten angehört, zeigt ganz deutlich, dass diese nicht als Hydrate von einem organischen Oxyd betrachtet werden können, es würde dann z. B. bei der Destillation von Zucker mit ungelöschter Kalkerde nicht gebildet werden können. — Liebig, welcher dieselbe Ueberzeugung theilt, der aber die Ansicht, dass der Alkohol Aethyloxydhydrat sei, lange vertheidigt hat, scheint in Kane's Resultat nichts anderes zu erblicken, als „eine Kette von Verbindungen, deren Bildung sich aus ihrer Zusammensetzung erklären und sich von dem Aceton ableiten lässt, und vorläufig nichts weiter."

Berz. selbst, durch Frémy's Versuche über Metaceton zu Ansichten geleitet, die mit denen von Kane übereinkommen, glaubt etwas mehr darin zu sehen. Wenn Alkohol der generische Trivialname ist, so können Weinalkohol, Holzalkohol und Essigalkohol die specifischen werden; jeder deutet die Herkunft an, und dadurch wird der Grund gelegt für die Benennung von zukünftig noch zu entdeckenden Alkoholarten mit Trivialnamen. Der

Charakter von Alkohol besteht dann darin, dass davon 1 Doppelatom, durch Verlust von 1 Atom Wasser, verwandelt wird in ein organisches Oxyd mit einem anderen Radical und von basischen Eigenschaften, in einen Körper, der den Aetherarten angehört.

Wir haben eine andere Klasse von Körpern, die viele Analogie mit dem Alkoholgenus hat. Dies sind die Aldehyde. Zwar kennen wir in diesem Augenblick nur einen einzigen richtig, nämlich den von LIEBIG entdeckten, aber BERZ. hat bei der Entwickelung der LAURENT'schen Versuche über die Produkte der Einwirkung des Chlors auf essigsaures Methyloxyd noch einen bezeichnet, und kann mit vieler Wahrscheinlichkeit noch einen angeben, nämlich den flüssigen, scharf riechenden Körper (Acrol), welcher die von fetten Oelen erhaltenen Brandöle begleitet und welchen kaustisches Ammoniak daraus auszieht, indem er sich mit dem Ammoniak verbindet, während der Geruch verschwindet. Diese sind so zusammengesetzt, dass, wenn 1 Doppelatom davon 1 Atom Wasser verliert, ein organisches Oxyd entsteht, welches sich mit Basen verbindet und also die Rolle einer Säure spielt. Von (LIEBIG's) Essigaldehyd entsteht unteracetylige Säure, von (LAURENT's problematischem) Ameisenaldehyd entsteht unterameisige Säure, und das, was von dem aus den Brandölen ausgezogenen entsteht, hat BERZ. zwar zu erforschen gesucht, aber gefunden, dass die neutrale Ammoniakverbindung aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, und nach der freiwilligen Verdunstung ein farbloses, syrupartiges Ammoniaksalz liefert, aus dem die Aldehydart nicht wieder hergestellt wird und dessen Säure noch nicht weiter studirt wurde, in der Hoffnung, sie von HESS genauer erforscht zu sehen. BERZ. hat das Essigaldehyd allerdings, auf dem Grund der Zusammensetzungsproportionen, im 17ten Jahresberichte als ein Hydrat von unteracetyliger Säure dargestellt, aber es ist klar, dass es in seinen Eigenschaften noch mehr von einer wasserhaltigen Säure abweicht, als z. B. der Alkohol von Aether. Seine Eigenschaften legen dar, dass es ein selbstständiges Oxyd ist, welches durch Subtraction von 2 H + O in ein elektronegatives organisches Oxyd verwandelt und aus diesem, unter dem Einflusse von Säuren, mit Wasser wieder gebildet wird, gleichwie der Alkohol unter dem Einfluss von Alkalien wieder aus Aether und Wasser entsteht.

Es ist also klar, dass die Genera Alkohol und Aldehyd analoge organische Oxyde sind, die durch Subtraction von 1 Atom Wasser in organische Oxyde von veränderten Radicalen verwandelt werden, wovon die des ersteren elektropositiv, und die des letzteren elektronegativ sind.

Von diesen Radicalen, denen wir bestimmte Namen geben, werden dann nach den gewöhnlichen Nomenclatur-Principen die Namen für die Oxyde hergeleitet, z. B. Aethyl, Methyl, Aethyloxyd, Methyloxyd. Welchen Namen

soll dann das Radical der neuen Aetherart bekommen? KANE schlug dafür Mesityl vor. Aber dieser Name ist etwas länger, als nöthig, und da Mesit der Trivialname des essigsauren Methyloxyds ist, von welchem dies nicht als das Radical betrachtet werden kann, wenn man auch sagen wollte, dass Aceton mit 2 At. Sauerstoff Mesit sei, so muss dies Wort als irreführend vermieden werden. Es muss also ein anderer Name gewählt werden. Als solcher ist bekanntlich von BERZELIUS in der neuesten Ausgabe seines Lehrbuchs der Name Ornyl gebraucht werden. (*BERZ. Jahresber. XVIII. p.* 481 — 485.)

BERZELIUS über FRÉMY's Fettsäuren.

BERZELIUS giebt den *acides metamargarique, hydromargarique* und *hydromargaritique* von FRÉMY die Namen piotinige Säure, Unterpiotinsäure und Piotinsäure, dagegen der Hydroleinsäure und Metroleins. die Namen Lipinsäure* und Paralipinsäure; über die ersteren äussert er sich folgendermassen:

Das erste, was dabei in die Augen fällt, sind die ungraden Zahlen, nach welchen in den Formeln die Wasserstoffatome aufgenommen sind, nämlich 71, 69, 67 und 63. Die ungrade Zahl in den Atomen des Wasserstoffs kommt allerdings vor, aber selten, und darf vielleicht niemals in hohen Zahlen vermuthet werden, da das Aequivalent des Wasserstoffs ein Doppelatom ist. Ob diese ungraden Zahlen richtig oder unrichtig sind, kann durch die Genauigkeit der Analyse kaum bestimmt werden, weil die Ausgleichung zu den nächsten graden Zahlen, die darüber oder darunter sind, einen so geringen Unterschied in den Quantitäten von dem Wasser macht, welches mehr oder weniger erhalten werden müsste, dass es weniger beträgt, als unvermeidliche Beobachtungsfehler. Es ist also den Versuchen eines genauen Experimentators nicht Gewalt angethan, wenn man sich eine solche Aenderung seiner Berechnung gestattet. Versuchen wir zuvörderst für die drei ersten Säuren, in deren Analysen die Zahlen 67, 69 und 71 als Atome des Wasserstoffs vorkommen, gerade die Zahl 70, so bekommt man auf den Kohlenstoff die doppelte Anzahl von Wasserstoffatomen, was eine polymerische Modification von der so oft in der Natur vorkommenden Grundverbindung CH darstellt. Dabei ist es dann der Fall, dass diese drei Säuren ein gemeinschaftliches Radical $= C_{35} H_{70}$ oder 35 CH haben, verbunden mit

---

* Schon von LAURENT bekanntlich einem Zersetzungsprodukt der Oxalsäure durch Salpetersäure gegeben.

D. Red.

3, 4 und 5 Atomen Sauerstoff. Versuchen wir hiernach eine Berechnung der gefundenen Resultate, so ergiebt sich, dass sie sich den Resultaten der Versuche besser nähert, als die aus Frémy's ungraden Zahlen abgeleitete Berechnung. Folgendes zeigt die Vergleichung:

	Piotinige Säure.			Unterpiotinsäure.			Wasserhaltige Wasserfreie.		Piotinsäure.		
	Gef.	At.	Berechn.	Gef.	At.	Berechn.	At.	Berechn.	Gef.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	78,6	35	78,407	73,82	35	73,803	35	76,174	73,71	35	74,065
Wasserstoff	12,9	70	12,801	12,46	72	12,395	70	12,437	12,20	70	12,092
Sauerstoff	8,5	3	8,792	13,72	5	13,797	4	11,389	14,07	5	13,843

Es ist also ziemlich in die Augen fallend, dass diese drei Säuren progressive Oxydationsgrade von einem und demselben Radical sind, woher die Nomenklatur abgeleitet ist, die ich für sie versucht habe. Sie bestehen dann aus:

Piotin	$= C_{35} H_{70}$	$= 35$ CH.	Atomgewicht	$= 3112{,}114$
Piotinige Säure	$= C_{35} H_{70}$	$+ 3$ O	Atomgewicht	$= 3412{,}114$
Unterpiotinsäure	$C_{45} H_{70}$	$+ 4$ O	Atomgewicht	$= 3512{,}114$
Piotinsäure	$C_{35} H_{70}$	$+ 5$ O	Atomgewicht	$= 3612{,}114$

Wollte man gegen diese Ansicht einen Einwurf davon hernehmen, dass die Piotinsäure und Unterpiotinsäure bei der trocknen Destillation Wasser und piotinige Säure liefern, wobei mit dem Sauerstoffgehalt ebenfalls der Wasserstoffgehalt zu der für die piotinige Säure berechneten Zahl 67 reducirt wird, so wäre, um einiges Gewicht darauf legen zu können, erforderlich, dass keine Kohlensäure entstände. Hierüber scheint keine Beobachtung gemacht worden zu sein. Inzwischen ist es sehr wahrscheinlich, dass beide Bestandtheile des Radicals beitragen, um diese beiden Säuren zu ihrem niedrigsten Oxydationsgrade zu reduciren, und es ist möglich, dass in dieser Beziehung kein entscheidender Versuch gemacht werden kann, weil die piotinige Säure selbst sich nicht völlig unzersetzt verflüchtigen lässt. Die Hervorbringung der Unterpiotinsäure durch Vereinigung der Piotinsäure mit der piotinigen Säure, so übereinstimmend sie mit dem ist, was wir über die Säuren der organischen Radicale, des Schwefels, Stickstoffs, Phosphors, Antimons, von denen die zwei letzten aus Säureu mit 3 und mit 5 Atomen Sauerstoff entstehen, wissen, würde eine ausserordentlich ungewöhnliche Erscheinung sein, wenn dabei nicht blos der Oxydationsgrad, sondern auch die Zusammensetzung des Radicals eine Veränderung erlitte.

Frémy hält die piotinige Säure für isomerisch mit der Margarinsäure. Aber dies scheint bei genauerer Prüfung der diese Säure betreffenden Analysen

offenbar nicht der Fall zu sein. Nach einer der vorhergehenden ähnlichen Berechnung, die mit der aus Chevreul's Versuchen hergeleiteten relativen Zusammensetzung der Talgsäure und Margarinsäure angestellt wurde, führte Berz. in der französischen Auflage seines Lehrbuchs an, dass die zu C_{35} H_{67} O_3 angenommene Zusammensetzung der Margarinsäure auf die Weise mit der der Talgsäure übereinstimme, dass von demselben Radical, welches in der Magarinsäure mit 3 Atomen Sauerstoff verbunden sei, in der Talgsäure 2 Atome mit 5 Atomen Sauerstoff verbunden seien. Diese Ansicht ist wahrscheinlich richtig und ziemlich allgemein als solche angenommen worden. Aber daraus folgt nicht, dass die Zusammensetzung des Radicals darin richtig bekannt sei. Sie ist in den angeführten Formeln wahrscheinlich nicht richtig, weil Chevreul's Analysen von beiden Säuren weniger Wasserstoff geben, als aus der Formel folgt. In der Margarinsäure fand er 0,58 eines Procents zu wenig Wasserstoff: ein solcher Fehler ist für einen Beobachtungsfehler zu gross, besonders da die Analysen, wie sie mehrentheils angestellt werden, einen Beobachtungsfehler nach der entgegengesetzten Seite geben, und bei dem Versuch den unerhörten Verlust von $6\frac{1}{2}$ p. c. Wasser vom Gewicht der verbrannten Säure ausweisen würden. Vergleicht man nun dies mit Bussy's Untersuchung der Destillationsprodukte von margarinsaurer Kalkerde (Jahresbericht 1835, S. 353), wobei 1 Atom Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff in der Kalkerde zurückbleiben, und Margaron entsteht, welches dann 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Sauerstoff weniger enthält als die Margarinsäure, so hat auch Bussy zu wenig Wasserstoff gefunden, um der Formel C_{34} H_{67} O zu entsprechen. Aus allen diesen Umständen ist es sehr wahrscheinlich, dass die Zahl 67 für die Wasserstoffatome in dem Radical der Margarinsäure und Talgsäure zu hoch ist. Chevreul's Analyse nähert sich vortrefflich C_{35} H_{64}, welche Formel die analytischen Resultate der Talgsäure so unbedeutend verändert, dass dies innerhalb der gewöhnlichen Beobachtungsfehler liegt. Inzwischen weist dieses Verhältniss aus, dass die Zusammensetzung des Radicals dieser Säuren einer Revision bedarf, und dass in der nun angenommenen Atomzahl des Wasserstoffs ein kleiner Fehler liegt. *(Berz. Jahresb. XVIII. p. 297 — 299.)*

Fr. Simon über Couerbe's Gehirnfette.

Nach Couerbe (Centralbl. 1836. S. 765) enthält bekanntlich das Gehirn ausser dem Cholesterin und Kühn's Myelokon (Cerebrot) noch drei eigenthümliche Fettarten, welche C. auf folgende Art trennte: Das Gehirn wurde erst mit Aether, dann mit siedendem Alkohol bis zur Erschö-

pfung extrahirt. Beide Lösungsmittel enthalten dieselben Fettarten, nur in verschiedenen Verhältnissen. Es setzt sich aus ihnen ein weisser pulverförmiger Bodensatz ab, der aus Cerebrot und Cholesterin besteht; diese beiden Fette werden durch Aether getrennt, der nur Cholesterin auflöst und Cerebrot zurücklässt. Den ätherischen Auszug des Gehirns verdampft man zur Trockne und zieht mit Alkohol alles darin Lösliche aus. Es bleibt ein Rückstand aus Cephalot und Stearokonot bestehend, aus welchem man das Cephalot durch Aether extrahirt, wobei Stearokonot zurückbleibt. Von der Alkohollösung destillirt man $\frac{2}{3}$ des Spiritus ab, und verdampft den Rückstand so lange, bis sich ein gelbrothes Oel abzuscheiden beginnt; es wird alsdann Aether zugemischt, der die festen Fette aufgelöst erhält, und nach und nach das Eléencephol in Tropfen absetzt, welche mit einer Pipette herausgenommen werden.

Des Verf. Erfahrungen über diese Fette (exclus. Cholesterin) weichen z. Th. von denen Couerbe's ab. Es ist bekannt, dass sich wahre Fette dadurch charakterisiren, dass ihre ätherisch-alkoholischen Lösungen mit den alkoholischen Lösungen gewisser Metallsalze vermischt, deren Basen von freien Fettsäuren gefällt werden, keine sichtbaren Veränderungen wahrnehmen lassen. Jede Seife wird durch diese Metallsalzlösungen gefällt, indem die fetten Säuren mit den Basen im Wasser und Alkohol unlösliche Verbindungen eingehen. Bei den von Couerbe beschriebenen Fettarten fand sich, dass sie, mit Ausnahme des Cholesterins, in ihren wässrig-spirituösen oder spirituösen Lösungen von Metallsalzen gefällt werden, also (mit Fremy) als Seifen betrachtet werden können, die aber wahrscheinlich noch mit anderen Stoffen vermischt sind.

Das Eléencephol wurde auf folgende Weise dargestellt: Menschliches Gehirn wurde zu einem gleichmässigen Brei zerrieben, und dann bis + 100° erhitzt, um das Eiweiss zu coaguliren; darauf wurde es im Wasserbade so weit abgedampft, dass es eine beim Erkalten zerreibbare, pulverförmige Masse darstellte. Diese wurde mehrere Male mit siedendem reinen Aether (*a*) ausgezogen und der Aether heiss davon abfiltrirt; hierauf wurde der Rückstand vier Mal mit kochendem wasserfreiem Alkohol (*b*) extrahirt und die alkoholische Lösung noch heiss filtrirt. Nachdem sich aus den ätherischen und alkoholischen Lösungen kein weisser Niederschlag mehr absetzte, wurde von jeder die grössere Hälfte Flüssigkeit durch Destillation abgezogen, die rückständige Fettlösung stark abgekühlt, wonach wieder Trübung und Absonderung eines weissen Bodensatzes erfolgte. Die ätherische Lösung wurde nun verdunstet, der fast trockne Rückstand mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung aber mit der alkoholischen Extraction des Gehirns (*b*) vermischt, und beide dann verdampft. Leider konnte man hierbei kein

reines Eléencephol erhalten; es schied sich nämlich kein Oel ab, und nach Hinzumischen von Aether wurde zwar eine gelbe, unter der Aetherlösung sich sammelnde, ölartige Flüssigkeit erhalten, die aber kein Eléencephol war, denn sie löste sich leicht im Wasser und hinterliess beim Verdampfen einen krystallinischen fettigen Rückstand, in dem, wie es schien, milchsaures Natron und etwas Kochsalz enthalten waren.

Beim Selbstverdunsten der ätherischen Lösung musste sich, nach Couerbe's Angabe, das Eléencephol in Tropfen abscheiden; dies geschah aber nicht. Der Rückstand enthielt eine ausserordentlich grosse Menge Cholesterin, welches man durch verschiedene Handgriffe vergeblich vollständig abzuscheiden versuchte. Der Verf. erhielt mithin das Eléencephol nicht flüssig, sondern mit dem Cholesterin vermischt, als eine schmierige, salbenartige, gelbrothe Masse, welche in wenig heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten krystallinisch erstarrte, so zwar, dass das Cholesterin stets das Eléencephol zurückhielt.

Das mit Cholesterin vermischte Eléencephol war eine schmierige, salbenartige, nicht fliessende Fettmasse von gelbbrauner Farbe, einem unangenehmen Geruch und sehr unangenehmem ekelhaftem Geschmack. Es löst sich leicht und vollständig in Aether, und zwar mit bräunlicher Farbe; es löst sich im absoluten kalten Alkohol und beim Erwärmen auch ohne Schwierigkeit im Alkohol von 0,83; war letztere Lösung concentrirt, so gesteht sie beim Erkalten durch das herauskrystallisirende Cholesterin. Mit Wasser angerührt, wird es gewissermassen schleimig und emulsionsartig, beim Erhitzen scheidet sich das Fett ab; die wässrige Lösung wird von essigsaurem Bleioxyd nur getrübt, von Chlorwasserstoffsäure nicht gefällt. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt das Eléencephol, bräunt sich bald und brennt mit stark russender heller Flamme, die am unteren Theile weissblau gefärbt ist. Es hinterlässt eine ziemlich voluminöse Kohle, die sehr schwer zu Asche verbrennt. Der Rückstand reagirt sauer, und seine Lösung im Wasser wird von essigsaurem Baryt und salpetersaurem Silber weiss getrübt; diese Trübung verschwindet bei hinzugefügter Salpetersäure gänzlich, wird aber in der mit essigsaurem Baryt versetzten Flüssigkeit durch Ammoniak wieder hervorgerufen. In einer Glasröhre bis zum Zersetzen erhitzt, entwickelt es thierisch riechende Dämpfe, welche rothes Lackmuspapier bläuen.

Eine alkoholische Lösung dieses Eléencephols verhält sich gegen die alkoholischen Lösungen von Metallsalzen und andern Reagentien, wie folgt: Concentrirte Schwefelsäure färbt in kurzer Zeit das Eléencephol braun, beim Erwärmen wird es schnell violett und schwarz; die Säure färbt sich unter Entwickelung von schwefliger Säure dunkelbraun. Concentrirte Salpetersäure wirkt beim Erhitzen mit Heftigkeit auf Eléencephol ein;

es entwickelt sich salpetrige Säure und gelbe Tropfen scheiden sich ab, die nach dem Waschen von Ammoniak mit rother Farbe, wie Cholesterinsäure, gelöst werden. Quecksilberchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung keine Veränderung. Neutrales essigsaures Bleioxyd fällt die alkoholische Lösung des Eléencephols augenblicklich und stark. Der weisse Niederschlag verschwindet nicht beim Erhitzen, wird aber von Salpeters. gelöst. Zinnchlorür bewirkt eine starke weisse Fällung, die beim Erhitzen nicht wieder verschwindet. Essigsaures Kupferoxyd erzeugt eine starke grünliche Fällung, die beim Erhitzen nicht verschwindet, durch Salpetersäure aber gelöst wird. Eisenchlorid bringt eine gelbe Fällung hervor. Platinchlorid wirkt ähnlich wie Eisenchlorid.

Das Cerebrot wurde aus menschlichem Gehirn auf die angegebene Art dargestellt; die Methode ist sehr einfach, und die Trennung und Reinigung von Cholesterin durch Aether ganz ohne Schwierigkeit.

Nach des Verf. Beobachtungen ist Cerebrot ein weisses, zart aber nicht fettig anzufühlendes Pulver, das in der Hitze nicht vollkommen schmilzt, sondern nach dem Erweichen sich färbt und zersetzt. Es löst sich leicht im kochenden wasserfreien Alkohol, wobei es erst zusammenfällt und wachsartig durchscheinend wird. Setzt man zu dieser Lösung etwas Wasser, so wird das Cerebrot gefällt, fügt man mehr Wasser hinzu, so löst es sich wieder zu einer opalisirenden Flüssigkeit, die sich auch nach dem Erkalten wenig mehr trübt. Im Aether scheint es unlöslich zu sein, wenigstens bildet es mit kochendem Aether keine klare Lösung, die klare alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Aether getrübt. In verdünntem Spiritus ist es in der Kochhitze löslich; die Lösung trübt sich stark, wenn sie viel Cerebrot enthält. Reibt man Cerebrot mit wenig Wasser an und erwärmt es gelinde, so stellt es eine dicke, schleimig-zähe, fast klare Flüssigkeit dar, die durch neu hinzugefügtes Wasser getrübt wird, nach Zusatz von etwas Alkohol sich aufhellt; diese Lösung geht sehr langsam und trübe durchs Filtrum. In einer Glasröhre erhitzt, entwickelt es Ammoniak und stösst einen thierisch fettigen Geruch aus. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt es mit lebhafter Flamme und hinterlässt eine Kohle, die schwer weiss brennt, eine sauer reagirende Asche giebt, in der Phosphorsäure und nur sehr geringe Spuren von Schwefelsäure enthalten sind. Mit der Lösung von kaustischem Kali gekocht, giebt es keine klare Flüssigkeit. Salpetersäure verändert es unter Stickstoffoxydentwickelung in eine gelbe feste Fettmasse, die von kaustischem Ammoniak orange gefärbt, aber nicht völlig gelöst wird. Fügt man Alkohol hinzu, so erhält man eine nicht ganz klare orangefarbene Lösung, die beim Erkalten gesteht. Die Salpetersäure enthält nach der Behandlung Phosphorsäure und Spuren von Schwefelsäure.

Eine Lösung des Cerebrots in verdünntem Weingeist verhält sich gegen weingeistige Lösungen von Metallsalzen und anderen Reagentien wie folgt: Concentrirte Salpetersäure schwärzt das Cerebrot beim Erhitzen. Concentr. Schwefelsäure zersetzt es unter Stickstoffoxydentwickelung. Chlorwasserstoffsäure trübt die Lösung des Cerebrots sogleich; es bildet sich ein weisser flockiger Niederschlag, der beim Erhitzen nicht verschwindet. Quecksilberchlorid erzeugt in der Lösung des Cerebrots keine Veränderung. Neutrales essigsaures Bleioxyd bewirkt eine starke Fällung, die beim Erhitzen nicht verschwindet. Essigsaures Kupferoxyd erzeugt eine starke grünliche Fällung, die sich beim Erhitzen nicht löst. Eisenchlorid ruft einen gelben flockigen Niederschlag hervor. Platinchlorid verhält sich ähnlich. Zinnchlorür bewirkt eine weisse Fällung. Salpetersaurer Baryt erzeugt einen weissen Niederschlag.

Die Abscheidung des Cephalots aus dem Gehirn ist sehr einfach. Der ätherische Auszug (*a*) wird, nachdem sich kein weisser Bodensatz beim Abkühlen mehr bildet, zur Trockne abgedunstet und mit kochendem Alkohol extrahirt. Es bleibt nun ein gelbbrauner Rückstand, den Alkohol nicht löst. Aus diesem nimmt Aether Cephalot auf, und lässt Stearokonot zurück. Das Cephalot erhält man aus der ätherischen Lösung durch Verdampfen. Es stellt eine gelbbraune, ziemlich feste, aber nicht elastische Masse dar, die vom Aether leicht gelöst wird, besonders bei Anwendung von Wärme. Wasserfreier Alkohol trübt diese ätherische Lösung augenblicklich, aber ein Zusatz von Wasser macht sie, besonders bei gelinder Erwärmung, wieder klar. Im Alkohol scheint das Cephalot ganz unlöslich zu sein, aber keineswegs im Wasser. Beim innigen Vermischen von Cephalot mit wenig Wasser in einer Reibschale erhielt man eine gleichförmige gelatinöse Masse, ähnlich einer mit wenig Wasser vermischten Seife, welche, mit einer grössern Menge Wasser versetzt, eine trübe, gelbe, schäumende Flüssigkeit darstellte, aus der sich nach längerer Ruhe ein Bodensatz absonderte, wonach die darüberstehende Flüssigkeit heller, jedoch nicht klar wurde. Beim Filtriren geht sie sehr langsam als trübe Flüssigkeit durch. In einer Glasröhre erhitzt, entwickelt das Cephalot Ammoniak und einen sehr stinkenden, thierisch-brenzlichen Geruch. Auf Platinblech erhitzt, brennt es mit heller Flamme, hinterlässt eine sehr schwer einzuäschernde Kohle, welche verbrannt Lackmuspapier kaum röthet, Phosphorsäure aber, wie es schien, keine Schwefelsäure enthält. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt das Cephalot beim Erhitzen sehr schnell.

Die wässrige Lösung des Cephalots, so weit mit Wasser verdünnt, dass sich darin die Reactionserscheinungen wahrnehmen lassen, verhält sich gegen Reagentien wie folgt: Alle Mineralsäuren bringen darin starke weisse

Fällungen hervor. Quecksilberchlorid lässt die Lösung des Cephalots unverändert. Neutrales essigsaures Bleioxyd erzeugt sogleich einen sehr starken weissen, flockigen Niederschlag, der beim Erhitzen nicht verschwindet. — Ganz gleich verhalten sich die Lösungen folgender Salze: Basisch essigsaures Bleioxyd; essigsaures Kupferoxyd; Zinnchlorür; Platinchlorid; Eisenchlorid; salpetersaures Quecksilberoxydul; salpetersaures Silberoxyd; salpetersaure Baryterde. Die Niederschläge, durch essigsaures Kupferoxyd hervorgerufen, sind grünlich, die durch Eisenchlorid gelb gefärbt; der durch salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugte Niederschlag wird beim Erhitzen grau, der durch salpetersaures Silberoxyd erzeugte gelbgrau.

Wenn man Cephalot mit kaustischer Kalilösung erhitzt, so erhält man eine in der Wärme vollkommen klare, beim Erkalten sich trübende Flüss., von etwas zäh schleimiger Consistenz. Chlorwasserstoffsäure zersetzt dieselbe, und es scheidet sich eine grauweisse, sehr unangenehm riechende und schmeckende Fettsäure ab, von der man folgende Eigenschaften mittheilen kann: Sie löst sich nicht im Wasser, und schmilzt noch nicht beim Siedepunkt des Wassers, besitzt einen höchst ekelhaften Geschmack und ungenehmen, dem Cephalot ähnlichen Geruch; löst sich im Alkohol leicht, welche Lösung vom Wasser getrübt, von einer geringen Menge Ammoniak aber wieder geklärt wird. Eine solche neutral gemachte ammoniakalische Lösung verhält sich gegen Reagentien wie Cephalot selbst. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie unter Zersetzung und brennt mit heller Flamme. Wird eine Cephalotlösung mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt und die sich abscheidende Fettsäure, welche sogleich den unangenehmen Geruch ausstösst, gesondert, so verhält sie sich wie die eben beschriebene.

Man erhält das Stearokonot, wie dies beim Cephalot angegeben worden ist.

Der Verf. erhielt bei der Behandlung des menschlichen Gehirns eine nur ganz geringe Menge wohl nicht ganz reinen Stearokonots, so dass die Versuche damit nicht weit ausgedehnt werden konnten. Es hat dasselbe eine graubraune Farbe, ist fest, pulverförmig, ohne Geschmack und Geruch, löst sich sehr wenig im wasserfreien kochenden Alkohol, nicht im siedenden Aether. Es verhält sich ähnlich dem Cerebrot zum Wasser, und giebt, damit erhitzt, eine unklare schleimige Lösung, welche den Geruch des Cephalots entwickelt und sich gegen Reagentien ähnlich wie Cerebrot verhält. Auf Platinblech erhitzt, erweicht es und zersetzt sich, wobei es den Geruch von Fett ausstösst. Es verbrennt mit hellleuchtender Flamme; in einer Glasröhre erhitzt, entwickelt es Ammoniak.

Die trübe Lösung wurde so weit mit Wasser verdünnt, bis Reactions-

erscheinungen darin wahrgenommen werden konnten. Mineralsäuren bewirken nicht, wie in der Cerebrotlösung, einen augenfälligen Niederschlag. Quecksilberchlorid scheint keine Fällung zu bewirken. Neutrales essigsaures Bleioxyd erzeugt eine weisse Fällung. Ganz gleich verhalten sich das essigsaure Kupferoxyd, Zinnchlorür und Eisenchlorid.

Beim Vermischen des Stearokonots mit Salpetersäure erhielt man eine ähnliche schleimige Flüssigkeit, als sie beim Vermischen mit Wasser entsteht; nachdem sie erhitzt worden war, schied sich eine gelbliche fettartige Substanz ab, welche gewaschen und mit Alkohol erhitzt sich in demselben löste. Diese heisse Lösung trübte sich beim Erkalten. Durch einen Zusatz von Wasser wurde die Trübung vermehrt, und durch einen neuen von Ammoniak, mit Unterstützung von Wärme, eine fast klare orangefarbene Lösung erhalten. (*Dr. J. Franz Simon, Handbuch der angewandten mediz. Chemie, Berlin* 1840. *Bd.* 1. *S.* 292 — 302.)

Fritzsche über salpetrige Säure und ihre Verbindung mit Salpetersäure.

Schon im Jahre 1832 hatte der Verf. mit Mitscherlich die Beobachtung gemacht, dass, wenn man salpetrige Salpetersäure langsam aus der Luft Wasser anziehen lässt, sie sich in zwei grüne Flüssigkeiten umwandelt, welche sich nicht mit einander mischen und sich nach dem Zusammenschütteln eben so wieder von einander sondern, wie es mit einem Gemenge der salpetrigen Salpetersäure und ihrer Auflösung in Salpetersäure der Fall ist.

Bekanntlich sind die Meinungen über die Beobachtungsweise der salpetrigen Salpetersäure noch getheilt, und Berzelius sagt sogar in der letzten deutschen Ausgabe seines Lehrbuches, dass die meisten Chemiker sie noch als eine Oxydationsstufe des Stickstoffs betrachten. Andere sehen sie als eine Verbindung von Salpetersäure mit Stickstoffoxyd an, und diese Meinung, welche bisher darauf begründet war, dass jener Körper durch Wasser grösstentheils in die beiden genannten Bestandtheile zerlegt wird, ist noch in der neueren Zeit durch H. Rose wieder in Anregung gebracht worden, als derselbe eine Verbindung von Stickstoffoxyd mit Schwefelsäure entdeckte, welcher man das salpetersaure Stickstoffoxyd an die Seite stellen könnte. Die Einwirkung des Wassers auf die salpetrige Salpetersäure ist jedoch bisher, obgleich Dulong schon 1816 viel Versuche darüber angestellt hat, noch nicht hinreichend studirt worden, und der Verf. hat sie jetzt in der Hoffnung genauer verfolgt, darin einen entscheidenden Beweis für die dritte Betrachtungs-

weise der genannten Verbindung zu finden, nach welcher sie als ein wasserfreies salpetersaures Salz mit salpetriger Säure als Basis angesehen wird. Er brachte eine gewogene Menge salpetrige Salpetersäure in eine Flasche, welche mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen wurde, in dessen eine Oeffnung ein in eine sehr feine Spitze ausgezogener Trichter eingepasst war, während die andere durch ein Glasrohr mit einem pneumatischen Apparate in Verbindung stand, wie ihn MITSCHERLICH abgebildet hat. In den Trichter brachte er so viel Wasser, als die in der salpetrigen Salpetersäure nach der Formel $\dddot{N}\,\dddot{N}$ enthaltene Menge Salpetersäure zur Umwandlung in ihr erstes Hydrat mit 14 p. c. Wassergehalt bedurfte, und liess dieses W. in sehr kleinen Tropfen in die mit Eis und Salz umgebene und in fortwährender Bewegung erhaltene Verbindung hineinfallen. Es wurde hierbei nur eine sehr unbedeutende Menge Stickstoffoxydgas entwickelt, und es waren zwei Flüssigkeiten entstanden, deren untere, ungefähr zwei Drittheile der ganzen Menge betragende, eine dunkelgrüne Farbe hatte, während die der oberen grasgrün war. Durch eine Art Scheidetrichter wurden sie von einander getrennt, und jede von ihnen der Destillation unterworfen.

Die untere Flüssigkeit fing schon bei + 17° C. an zu kochen; ihr Kochpunkt stieg jedoch nach und nach bis auf + 28° C. und gleichzeitig verlor sich die grüne Farbe des Rückstandes, welcher endlich alle Eigenschaften der salpetrigen Salpetersäure besass; die Farbe des Destillats war fast rein blau und hatte kaum noch einen Stich ins Grüne.

Die obere grasgrüne Flüssigkeit fing erst bei einer Temperatur über + 20° C. an zu kochen, und während ihr Kochpunkt sehr rasch stieg, sammelten sich zwar anfangs einige Tropfen einer blauen Flüssigkeit in der sehr kalt gehaltenen Vorlage, bald aber fing auch Salpetersäure an überzugehen, und als der Kochpunkt auf + 120° C. gekommen war, zeigte sich die Flüssigkeit in der Retorte nur noch schwach gelb gefärbt, und destillirte nun bei dieser Temperatur unverändert über.

Man setzte nun zu einer neuen Menge salpetriger Salpetersäure unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln etwas mehr Wasser hinzu, als die ganze Menge der in ihr enthaltenen Salpetersäure zur Umwandlung in ihr zweites Hydrat bedurfte, und beobachtete auch dabei nur eine höchst unbedeutende Gasentwickelung, wenn die Flüssigkeit während des Mischens durch ein Gemenge von Schnee und Salz sehr kalt gehalten wurde; es hatten sich wieder zwei Flüssigkeiten gebildet, deren obere der im vorigen Versuche erhaltenen ähnlich, die untere aber so dunkelblaugrün gefärbt war, dass sie nur in dünnen Schichten durchsichtig war, und eine so grosse Flüss. besass, dass sie schon beim Ausgiessen in heftiges Kochen gerieth, weshalb man ihre Trennung von der oberen durch den Scheidetrichter nicht bewerk-

stelligen konnte. Beide Flüssigkeiten wurden daher gemeinschaftlich aus der Flasche, in welcher sie sich gebildet hatten, der Destillation im Wasserbade unterworfen, und die sich entwickelnden Dämpfe in eine stark erkältete Vorlage geleitet, welche mit einem pneumatischen Apparate in Verbindung stand; schon bei einer Temperatur unter 0° fing die untere Flüssigkeit an zu kochen, und unter gleichzeitiger Entwickelung von Stickstoffoxydgas verdichtete sich in der Vorlage eine rein indigblaue Flüssigkeit, deren Menge sich unbeschadet ihrer Farbe unter fortwährender Steigerung des Kochpunktes vermehrte. Als dieser bis auf + 25° C. gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt, in welche nun bereits die sämmtliche untere Flüssigkeit und auch ein grosser Theil der der oberen die Farbe verleihenden übergegangen war; bei weiterer Erhitzung wurden jetzt nur noch wenige Tropfen der blauen Flüssigkeit erhalten, und als Rückstand blieb eine hellgrün gefärbte Salpetersäure.

Bei mehrmaliger Wiederholung des letzteren Versuches gelang es nicht, während der Destillation der gemengten Flüssigkeiten einen constanten Kochpunkt zu erhalten, und auch die Temperatur, bei welcher das Kochen begann, war in den verschiedenen Versuchen verschieden und lag zwischen — 10° C. und 0°; jedesmal beobachtete man, und zwar namentlich im Anfange der Destillation, eine Entwickelung von Stickstoffoxydgas, dessen Menge zu bedeutend war, um sie nicht verdichteten und durch das Wasser zersetzten salpetrigen Dämpfen zuschreiben zu können. Als man die indigblauen Destillate mehrmaligen Destillationen unterwarf, beobachtete man ebenfalls eine nicht unbedeutende Gasentwickelung, und auch hinsichtlich ihres Kochpunktes erhielt man dieselben Resultate, wie bei den genannten Flüssigkeiten; das Kochen begann unter 0°, und wenn der Kochpunkt bis auf + 28° C. gestiegen war, was verhältnissmässig rasch erfolgte, verhielt sich der Rückstand ganz wie reine salpetrige Salpetersäure, welche kaum noch eine Spur einer grünlichen Färbung besass. Bei weiteren Wiederholungen der Destillation der übergegangenen blauen Flüssigkeit erhielt man im Wesentlichen immer dieselben Resultate, und diese scheinen nur durch die Annahme erklärlich, dass die salpetrige Säure, als welche der Verf. die indigblaue Flüssigkeit betrachtet, sich bei der Destillation zersetzt, indem Stickstoffoxydgas entweicht und salpetrige Salpetersäure sich bildet; die Verwandtschaft der salpetrigen Säure zur Salpetersäure ruft diese Zersetzung hervor, eine gewisse Menge der gebildeten Doppelsäure scheint ihr jedoch wiederum ein Ziel zu setzen, denn beim Kochen einer Flüssigkeit, deren Kochpunkt + 15° und darüber betrug, bemerkte ich keine Gasentwickelung mehr.

Man könnte nun zwar dieser Erklärungsart eine andere entgegensetzen, indem man, wie schon Gay-Lussac und Dulong vermuthungsweise gemeint haben, die blaue oder grüne Flüssigkeit als eine mechanische Auflösung von

mehr oder weniger Stickstoffoxydgas in der salpetrigen Salpetersäure betrachtet; allein wenn es schon unerklärlich und mit unseren Erfahrungen unvereinbar wäre, dass eine gelbe Flüssigkeit durch eine mechanische Absorption eines farblosen Gases und ohne dabei eine chemische Veränderung zu erleiden, in eine blaue Flüssigkeit umgewandelt werde, so lässt sich diese Ansicht auch noch durch die über die Einwirkung von Stickstoffoxydgas auf Salpetersäure zu machenden Versuche hinreichend wiederlegen. Lässt man nämlich durch Salpetersäure, welche etwas schwächer als das zweite Hydrat ist, Stickstoffoxydgas, welches vorher durch Wasser von anhängender salpetriger Säure gewaschen ist, hindurchstreichen, so erhält man, wie man auch schon früher beobachtet hat, eine rein blaue Flüssigkeit, welche in jeder Beziehung derjenigen ähnlich ist, die man durch Vermischen der rauchenden Salpetersäure mit Wasser darstellen kann. Unterwirft man nun diese blaue Flüssigkeit der Destillation, so erhält man in der sehr kalt zu haltenden Vorlage jederzeit eine, wenn auch geringe Menge einer tiefblauen Flüssigkeit, die sich in jeder Beziehung wie die auf oben angegebenem Wege dargestellte verhält. Es findet also durch das Stickstoffoxydgas eine chemische Veränderung der Salpetersäure statt, und es verbinden sich diese beiden Körper chemisch zu salpetriger Säure, welche, wenn viel Wasser gegenwärtig ist, sich mechanisch mit blauer Farbe in der Salpetersäure auflöst und daraus durch Destillation gewonnen werden kann, bei Gegenwart von weniger Wasser hingegen mit der Salpetersäure eine chemische, salzartige Verbindung von gelber Farbe eingeht, welche die Salpetersäure gelb färbt.

Die Resultate dieser Versuche lassen sich nun in folgende wesentliche Punkte zusammenfassen:

1) Die salpetrige Salpetersäure wird durch Wasser so zersetzt, dass sich wasserhaltige Salpetersäure (das zweite Hydrat, $\dddot{N} + 5$ Aqu.) und wasserfreie salpetrige Säure bildet. Geschieht die Zersetzung bei einer Temp. von — 20° C., so scheidet sich die salpetrige Säure als eine indigblaue Flüssigkeit ab, und es erfolgt keine Entwickelung von Stickstoffoxydgas; bei einer höhern Temperatur hingegen findet eine Gasentwickelung statt, welche theils von unzersetzt sich verflüchtigender salpetriger Säure und theils von einer Zersetzung derselben in Salpetersäure und Stickstoffoxydgas hervorgebracht wird.

2) Da die bei der Zersetzung der salpetrigen Salpetersäure durch W. bei der gewöhnlichen Temperatur statt findende Gasentwickelung nur eine secundäre, durch die Eigenschaften der salpetrigen Säure bedingte Erscheinung ist, so kann sie keinen Grund mehr abgeben, die fragliche Verbindung als ein salpetersaures Stickstoffoxyd zu betrachten; ihr Zerfallen in salpetrige Säure und wasserhaltige Salpetersäure durch Wasser beweist vielmehr ent-

scheidend, dass man sie als eine wasserfreie salpetersaure salpetrige Säure anzusehen hat, als einen salzartigen Körper also, aus welchem die Basis, die salpetrige Säure, durch eine stärkere, das Wasser, ganz einfach abgeschieden wird. Das Verhalten der salpetrigen Salpetersäure gegen Basen, mit welchen sie ein Gemenge von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen liefert, enthält einen weiteren Beweis zu Gunsten dieser letzteren Ansicht, und man muss daher der Bezeichnungsweise der Salze gemäss den Namen salpetrige Salpetersäure in salpetersaure salpetrige Säure umändern.

3) Die salpetrige Säure ist in ihrem reinen Zustande eine ungemein flüchtige Flüssigkeit von tief indigblauer Farbe, sie ist jedoch ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen sehr schwer rein darzustellen. In grösstmöglichster Reinheit erhält man sie durch Zersetzung ihres salpetersauren Salzes mittels Wasser und Auffangen der ersten Quantitäten der bei gelinder Destillation übergehenden Flüssigkeit. Die so erhaltene salpetrige Säure kocht schon unter 0°, vielleicht sogar unter — 10° C., schon bei ihrem Kochpunkte aber fängt sie an sich zu zersetzen; ihre Neigung, mit der Salpetersäure eine salzartige Verbindung einzugehen, ruft diese Zersetzung hervor, bei welcher Stickstoffoxyd gasförmig entweicht, während salpetersaure salpetrige Säure in der Flüssigkeit zurückbleibt. Zu den Eigenschaften der salpetrigen Säure gehört noch die, in Wasser von 0° in nicht unbedeutender Menge ohne Zersetzung auflöslich zu sein; diese Auflösung besitzt eine schwach bläuliche Farbe, und entwickelt bei der geringsten Erwärmung in reichlicher Menge Stickstoffoxydgas.

Was die bisherigen Darstellungsweisen der salpetrigen Säure betrifft, so ergiebt sich aus Vorstehendem von selbst, dass man durch sie kein reines Produkt erhalten hat, da bei keiner derselben ein rein blaues Präparat erhalten wurde. Die von Dulong durch starkes Erkälten eines Gemenges von 4 Maass Salpetergas auf ein Maass Sauerstoffgas erhaltene grüne Flüssigkeit enthielt nach seinen eigenen Beobachtungen viel von der gelben Doppelverbindung, und deshalb ist der Verf. geneigt zu glauben, dass auch die von Liebig neuerdings angegebene Methode mangelhaft ist, denn auch dieser beschreibt die salpetrige Säure als eine grüne Flüssigkeit.

Bei Gelegenheit der Darstellung der salpetersauren salpetrigen Säure zu den vorstehenden Versuchen wurde noch die Erfahrung gemacht, dass die Temperatur, bei welcher diese Verbindung erstarrt, falsch angegeben ist. Nach Berzelius Lehrbuch liegt sie bei — 40° C. ungefähr, in der That aber ist nur eine Temperatur von — 13°5 C. nöthig, damit die salpetrige Salpetersäure feste Form annehme; es ist aber dazu eine vollkommene Abwesenheit von überschüssiger Salpetersäure erforderlich. Diese erreicht man durch Umdestilliren, wobei man jederzeit die salpetersaure salpetrige Säure bei An-

wendung einer bis — 20° erkälteten Vorlage in fester Form erhält. Beim Aufthauen findet man dann für den Gefrierpunkt — 13°,5 C.; versucht man jedoch die aufgethaute Flüssigkeit wieder zum Festwerden zu bringen, so gelingt dies gewöhnlich erst unter — 30° C., weil fast immer schon etwas freie Salpetersäure mit übergegangen ist, durch welche eine Trübung in der Flüssigkeit beim starken Abkühlen hervorgebracht wird. Es ist demnach, eben so wie sich salpetersaure salpetrige Säure in Salpetersäure auflöst, auch Salpetersäure in der Doppelsäure etwas auflöslich. *(Bull. scientif. de Pétersb. T. VII. p.* 329—336.)

Kleinere Mittheilungen.

Alloxantinamid nennt Berzelius die Dialursäure von Liebig und Wöhler und glaubt, dass die mit Schwefelwasserstoff behandelte Alloxantinlösung vor der Fällung mit Ammoniak einen eigenthümlichen Körper $C_4 N_2 H_5 O_5$ enthalte, welchen er Alloxantan nennt. (*Jahresb. XVIII. p.* 571.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

In J. H. Deiters Buchhandlung in Münster ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Grundriss
der
Apotheken-Visitation

zum Gebrauche für Medizinal-Beamte, Apotheker etc. (auch als Protokoll-Formular). Entworfen von *Dr. Franz Brefeld.* fol. 10 Ggr.; mit 6 Einlage-Formularen 2 Thlr.

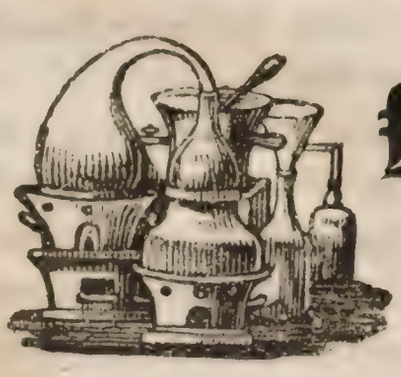
Apotheken-Verkäufe.

Eine Apotheke in einer Residenzstadt für 36,000 Rthlr., einige andere Apotheken in den Sächsischen Herzogthümern für 18,000, 5000, 4500 Rthlr., und im Preussischen für 33,000, 18,000, 13,000 und 6500 Rthlr., und ausserdem noch eine Anzahl grösserer und kleinerer Apotheken in verschiedenen anderen Gegenden und Ländern, sollen verkauft werden.

Der Apotheker E. Gressler zu Saalfeld in Thüringen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



18. Novbr. 1840 **№. 49.**

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Ueber Oelsäure, von Varrentrapp. — Ueber Fettsäure, von Redtenbacher. — Spec. Gewicht mehrer Gase, nach Bineau. — Ueber Cocostalgsäure, von Bromeis.

Kl. Mitth. Gelbwerden der Jodkaliumsalbe. — Magnesia. — *Tinct. Rhei aquosa.* — Kupferoxydul. — Harnsäure aus Gartenschnecken. — Natürliche Schwefelmetalle. — Chlorsaurer Baryt. — Basisch salpeters. Wismuthoxyd.

Ueber die Oelsäure, von Varrentrapp.

Die Oelsäure ist noch wenig gekannt; selbst die neueste Analyse von Laurent machte eine neue Untersuchung nicht überflüssig, da sich die Oelsäure bei der Destillation fast gänzlich zersetzt, L. aber eine destillirte Oelsäure untersuchte.

Unter den nicht trocknenden Oelen, denn die trocknenden enthalten nach Redtenbacher eine ganz andere Säure, ist das Mandelöl wegen seines geringen Gehalts an Margarin das passendste zu Darstellung der Oelsäure. Es wurde mit Kalilauge zu einem vollkommen klaren Seifenleim gekocht und dieser mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Säure wurde nun bei 100° C. mehrere Stunden lang mit Bleioxyd digerirt; das hierdurch erhaltene Gemenge von öl- und margarinsaurem Bleioxyd wurde alsdann nach der von Gusserow vorgeschlagenen Methode mit Aether gemischt und in der Kälte einige Zeit stehen gelassen. Der Aether löst saures ölsaures Bleioxyd mit grosser Leichtigkeit auf, während das margarinsaure Salz in der Kälte vollkommen unlöslich darin ist, und gemengt mit sehr basisch ölsaurem Bleioxyd zurückbleibt. Aus dem beim Filtriren erhaltenen Rückstand wurde durch Salzsäure die fette Säure geschieden, welche nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 60° schmilzt und alle Eigenschaften der Margarinsäure besitzt.

Das in Aether gelöste ölsaure Bleisalz wurde mit seinem gleichen Volumen Wasser, dem hinreichend Salzsäure zugesetzt war, stark geschüttelt.

Die Oelsäure trennt sich sogleich, in dem Aether gelöst, vollkommen und schwimmt oben auf, während das sich ausscheidende Chlorblei schnell zu Boden sinkt. Die mit Aether gemengte Säure filtrirt sehr schnell und ist stets vollkommen frei von Blei.

Sie ist nun, nach dem Abdestilliren des Aethers und vollständiger Verdampfung des Wassers im Wasserbade, eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, mit all den physikalischen Eigenschaften, wie Chevreul sie beschreibt. Sie ist die veränderlichste und am leichtesten zersetzbare von den fetten Säuren. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie schon durch den ersten Tropfen stark gebräunt, eben so, wenn auch erst bei längerer Einwirkung, durch salzsaures Gas; selbst nicht sehr concentrirte Salzsäure wirkt sichtbar darauf ein, indem sie ihre Farbe verdunkelt.

Es ist bei der Bindung der fetten Säuren an Bleioxyd nicht nöthig, ja nicht einmal zweckmässig, so viel Bleioxyd zuzusetzen, als zur Sättigung beider Säuren erfordert wird. Alle Margarinsäure verbindet sich zuerst mit der Basis, und bei einem geringeren Gehalte der Oelsäure an Bleioxyd bedarf man weit weniger Aether zur Lösung dieses Salzes.

Ganz so wie das Mandelöl wurde die rohe Oelsäure aus dem Ochsenfett zu ihrer Reinigung behandelt. Die rohe Säure war aus der Stearinsäurefabrik von Merck erhalten worden, wo sie von der Stearinsäure durch Pressen in der Wärme getrennt wird. Sie war bräunlich gefärbt und konnte durch Digestion mit thierischer Kohle und Alkohol nur wenig entfärbt werden.

Nachdem die meiste darin enthaltene Stearinsäure durch Filtration bei 0° getrennt worden war, wurden die letzten Antheile durch Bleioxyd und Behandlung mit Aether entfernt. Nach Abscheidung des Bleioxyds aus der ätherischen Lösung vermittels Salzsäure, wird die Oels. nochmals an Alkali gebunden, alsdann wird die Seife aus ihrer vollkommen klaren Lösung vermittels Kochsalz ausgeschieden, wieder gelöst und ausgesalzen, so oft, als die salzhaltige Flüssigkeit noch etwas gefärbt erscheint. Es ist zweckmässig, nebst dem Kochsalz jedesmal eine kleine Menge kohlensauren Alkali's zuzusetzen, wodurch die färbende Substanz leichter gelöst wird. Man erhält hierdurch eine vollkommen weisse Seife, welche bei der Zerlegung vermittels Weinsteinsäure, eine nur gelblich gefärbte Oelsäure liefert.

Das Oelsäurehydrat, auf die beschriebene Weise aus beiden Fetten dargestellt, gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

Aus Mandelöl:

		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	=	76,73	76,59	76,35	76,48	76,60	76,74	77,18
H	=	11,89	11,76	12,06	11,96	11,99	11,90	11,74
O	=	11,38	11,65	11,59	11,56	11,41	11,36	11,08

Aus Ochsenfett:

		8.	9.	10.				
C	=	76,53	76,39	76,45	44	=	3363,14	77,10
H	=	11,84	12,03	12,18	80	=	499,18	11,44
O	=	11,63	11,58	11,37	5	=	500,00	11,46
							4362,32	100,00

Nur die zur ersten, zweiten und achten Analyse angewandte Substanz war Oelsäure, die keiner weiteren Behandlung als der vorgeschriebenen unterworfen worden war. Alle übrigen Analysen wurden mit Säure angestellt, welche aus weiter unten zu erwähnenden Präparaten der Oelsäure ausgeschieden war.

Vermittels kohlensauren Natrons stellte man aus der reinen Oelsäure des Mandelöls sowohl wie aus der im Ochsenfett enthaltenen die Natronseifen dar. Bei Anwendung von nicht zuviel Wasser bilden sie vollkommen klare, ziemlich zähe Seifenleime. Die Seifen wurden durch Kochsalz ausgeschieden, mehrmals wieder in Wasser gelöst und ausgesalzen, um sie vollkommen farblos zu erhalten. Vollständig getrocknet, wurden sie in absolutem Alkohol gelöst. Bei vollständigem Erkalten desselben und längerem Stehen krystallisirt das Natronsalz zum grössten Theil heraus; hierbei ist es wesentlich, einen absoluten Alkohol anzuwenden, wenn nicht ein sehr grosser Theil des Salzes gelöst bleiben soll, da es in Alkohol weit löslicher ist und zu einer syrupdicken Flüssigkeit verdampft werden kann, ohne heraus zu krystallisiren.

Mit dem zweimal aus Alkohol krystallisirten Natronsalz und salpetersaurem Silberoxyd versuchte man das Silbersalz darzustellen. Es wird als ein weisser, sehr voluminöser, in Alkohol und Wasser nicht ganz unlöslicher Niederschlag gefällt, der sich leicht mit kaltem Wasser auswaschen lässt. Schon in lauwarmem Wasser verliert er seine voluminöse Beschaffenheit, backt zusammen und schmilzt in heisserem zu einer pflasterähnlichen Masse. Versucht man ihn in der Wärme zu trocknen, so bräunt sich das Salz schon, bevor es vollkommen trocken ist, selbst bei einer weit unter der Siedhitze des Wassers liegenden Temperatur. Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, schrumpft es zu einer theilweise pflasterähnlichen Masse zusammen, die sich zwar zerbröckeln lässt, jedoch so weich ist, dass man sie kneten kann wie weiches Pflaster. Hieraus lässt sich nur sehr schwer das Wasser vollkommen entfernen; ans Licht gebracht, bräunt sich die vorher gelbliche Masse sehr schnell. Es war nicht möglich, constante Resultate bei der Atomgewichtsbestimmung zu erhalten.

Man stellte daher, vermittels Chlorbaryum, aus der Natronlösung das ölsaure Barytsalz dar. Auch diese Fällung muss in vollkommen kalten Lösungen bewerkstelligt werden. Man erhält einen sehr voluminösen, leichten,

blendend weissen Niederschlag, der in lauwarmem Wasser zusammenbackt, in kochendem zu einer zähflüssigen Masse schmilzt. Durch Schmelzen im Wasserbade von allem Wasser befreit, ist es eine vollkommen durchsichtige, gelblich-weisse, in der Wärme zähe, in der Kälte sehr spröde, zerreibliche Masse, die nach und nach aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, opak und weich wird. Noch auf zwei anderen Wegen erhielt man das Barytsalz von vollkommen derselben Zusammensetzung; erstens, indem man die Oelsäure mit wenig überschüssigem Ammoniak versetzte, die erhaltene wässrige Lösung mit Chlorbaryum fällte, schnell und vor dem Luftzutritt geschützt filtrirte und auswusch; zweitens durch Kochen von Oelsäure mit Barytwasser; die Verbindung entsteht schon, wenn beide kalt mit einander geschüttelt werden. Das Barytsalz besteht aus:

C	= 64,52	64,58	44 =	3363,14	64,59
H	= 9,42	9,59	78 =	486,70	9,35
O	= 7,72	7,49	4 =	400,00	7,68
Ba O	= 18,34	18,34	1 =	956,88	18,38
				5206,72	100,00

$C_{44} H_{78} O_4$ ist hiernach die Formel für die hypothetisch wasserfreie Säure, und ihr Atomgewicht 4249,84.

Durch Metalloxyde kann 1 Atom Wasser im Hydrate dieser Säure vertreten werden; sie ist also eine einbasische Säure und ihre Zusammensetzung ist durch die Formel $C_{44} H_{78} O_4 + H_2 O$ auszudrücken.

Man stellte nun noch den Aether dieser Säure dar, indem man 1 Th. Oelsäure ohngefähr in ihrem dreifachen Volumen Alkohol löste und einen raschen Strom von salzsaurem Gase hineinleitete. Die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei und die Aetherbildung beginnt sogleich. Nach wenigen Minuten scheidet sich aller ölsaure Aether von der alkoholischen Flüssigkeit ab, weit früher als der Alkohol mit Salzsäure gesättigt ist. Von der alkoholischen Flüssigkeit getrennt, wurde er mehrmals mit gewöhnlichem Spiritus geschüttelt, wovon er nur wenig gelöst wird, während die Oelsäure sich in ihrem gleichen Volumen Spiritus löst. Der Aether hat ein grösseres spec. Gewicht als der Spiritus, aber ein kleineres als das Wasser. Durch mehrmaliges Schütteln mit diesem werden die letzten Antheile von Alhohol entfernt. Er wird abgenommen und über Chlorcalcium von den letzten Spuren Wasser befreit. Er besteht aus:

	I.	II.	III.	IV.			
C	77,99	77,97	77,80	77,95	48 =	3668,88	77,76
H	11,95	11,93	12,09	11,81	88 =	549,09	11,64
O	10,06	10,10	10,11	10,24	5 =	500,00	10,60
	100,00	100,00	100,00	100,00		4717,97	100,00

Destillirbar ist dieser Aether nicht; Alkohol und Kohlenwasserstoff sind Produkte der Destillation und in der Retorte bleibt eine nicht unbedeutende Menge von Kohle.

Wird Oelsäure destillirt, so erhält man, nebst einer bedeutenden Menge nicht condensirbaren Gases, welches sich dem Anscheine nach gleichförmig während der ganzen Destillation entwickelt, ein sehr flüssiges, stark das Licht brechendes Destillat, aus welchem sich beim Erkalten eine feinkrystallinische, sehr voluminöse Substanz ausscheidet. Wird die Operation nicht eher unterbrochen, als bis alles übergegangen und der Boden der Retorte schwach glüht, so sieht man eine beträchtliche Menge Kohle zurückbleiben.

Das Gas besteht aus Kohlensäure und Kohlenwasserstoff. Das condensirbare Destillat besteht bei weitem der grössten Menge nach aus einem Kohlenwasserstoff, aus etwas mit überdestillirter unzersetzter Oelsäure (Analyse 5 und 6) und aus der krystallinischen Substanz, der Fettsäure.

Durch blosses Auskochen mit Wasser ist diese leicht von dem übrigen Destillate zu trennen, da sie in kochendem Wasser ausnehmend löslich ist. Beim Erkalten krystallisirt sie, der Benzoësäure sehr ähnlich, fast vollständig heraus.

Um den Kohlenwasserstoff von der Oelsäure zu trennen, kann man nicht, wie bei der Margarin- oder Stearinsäure, das Kalksalz oder ein anderes mit Aether ausziehen, da alle ölsauren Gase löslicher in Aether sind. Es bleibt daher hier nichts anderes übrig, als durch lang fortgesetztes Destilliren des Gemisches mit Wasser, welches man stets wieder ersetzt, den Kohlenwasserstoff zu entfernen. Der mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigende Körper gab bei einer Verbrennung folgendes Resultat: 85,71 *C*, 13,02 H, 1,27 O.

Diese Flüssigkeit kann ohne Hinterlassung von Kohle destillirt werden; ihr Siedepunkt wechselt dabei aber fortwährend und steigt von ohngefähr 160° an bis 280° und darüber.

Aus dem eben beschriebenen Verhalten der Oelsäure bei der Destillation erklärt sich auch, weshalb die Destillationsprodukte von Fetten, welche aus Margarin oder Stearin mit Olein bestehen, wie z. B. Schweineschmalz und Olivenöl, nach dieser Operation eine grössere Consistenz besitzen als vorher, weil nämlich die Margarinsäure in dem Kohlenwasserstoff nur höchst wenig löslich ist, während Margarin von Olein in grosser Menge aufgenommen wird, ohne dies nur einmal gestehen zu machen.

Oelsäure wurde mit etwas überschüssigem Kalihydrat und wenigen Tropfen Wasser in einer Silberschale erwärmt, um sie zu verseifen, dann wurde ohngefähr das doppelte Gewicht der Oelsäure an Kalihydrat zugesetzt und dieses Gemenge unter stetem Umrühren langsam bis zum Schmelzen des Kali's

erwärmt. Es ist gut, von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser zuzusetzen, um eine zu rasche Erhitzung zu vermeiden. Bei sorgfältiger Behandlung wird die Masse nicht geschwärzt, sondern nur braungelb gefärbt. In dem Augenblick, wo die Temperatur bis auf den Schmelzpunkt des Kali's durch die ganze Masse hindurch gestiegen ist, tritt eine Entwickelung von Wasserstoff ein, welches sogleich an der wenig leuchtenden Flamme, mit der es verbrennt, erkannt wird. So wie diese Einwirkung eingetreten ist, muss die Operation als beendet betrachtet werden; man entfernt rasch das Feuer und wirft die erhaltene Masse in kaltes Wasser, wodurch ein grosser Theil des noch freien Kali's gelöst wird. Bei Anwendung von nicht zu viel Wasser ist die Lauge so stark, dass die Seife ungelöst darauf schwimmt. Sie wird abgenommen, mehrmals in Wasser gelöst und ausgesalzen, wodurch der grösste Theil der durch zu starkes Erhitzen von einzelnen Theilen entstandenen, färbenden Materie gelöst wird.

Aus der so erhaltenen Seife scheidet man mittels verdünnter Salzsäure die fette Säure aus. Es ist dies jetzt nicht mehr eine flüssige Substanz, wie die Oelsäure, sondern sie erstarrt nun beim beginnenden Erkalten der Flüssigkeit gross krystallinisch. Nach einmaligem Auflösen und Krystallisiren in Alkohol schmolz die rohe Säure bei 56°, durch zweimaliges Umkrystallisiren konnte der Schmelzpunkt bis auf 62° erhöht werden; weitere Behandlung mit Alkohol veränderte denselben nicht mehr. Durch diese Operation wurde die Säure vollkommen weiss, sehr glänzend und fein krystallinisch erhalten. Nach dem Schmelzen auf Wasser und dann im Wasserbade, um Alkohol und Wasser vollständig zu entfernen, bildete sie eine krystallinische, sehr zerreibliche, schneeweisse Masse.

Ganz auf dieselbe Art wurde eine Quantität der reinen Elaidinsäure von Meyer behandelt; sie lieferte eine mit der aus Oelsäure entstandenen vollkommen identische Säure.

	Aus Oelsäure.		Aus Elaidinsäure.				
	I.	II.	III.	IV.			
C	= 75,30	75,51	75,41	75,55	32	= 2445	75,69
H	= 12,25	12,22	12,20	12,36	62	= 386	11,97
O	= 12,45	12,27	12,39	12,09	4	= 400	12,34
						3231	100,00

Das Natronsalz wurde durch Verseifen der Säure mit kohlensaurem Natron erhalten, durch zweimaliges Krystallisiren aus Alkohol vollkommen gereinigt. So dargestellt, bildet es ein seidenglänzendes, sehr feinschuppig krystallinisches Salz. Es wurde in Spiritus gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der hierdurch entstehende Niederschlag ist blendend weiss,

sehr locker und etwas gallertartig, wenn er aus kalten Lösungen gefällt wird; aus heissen ist er körniger und leichter auszuwaschen. Vollkommen unlöslich ist er ebenso wenig in Wasser als eines der Silbersalze der übrigen fetten Säuren, besonders verliert man nicht unbedeutend davon, wenn man die spirituöse Lösung, woraus er gefällt wurde, vor dem Abfiltriren nicht vollständig erkalten lässt und nicht mit Wasser verdünnt. Feucht muss er vor der direkten Einwirkung des Lichts bewahrt werden, trocken ist dies ohne wahrnehmbaren Einfluss.

Er besteht aus:

C	53,86	53,22	32 =	2445,9	53,54
H	8,43	8,42	60 =	374,4	8,20
O	37,71	38,36	1 =	300,0	6,50
Ag O			1 =	1451,6	31,76
				4571,9	100,00

Auf ähnliche Art, wie das Silbersalz, war aus dem Natronsalz die Barytverbindung dargestellt worden. Sie ist ein leichter, voluminöser, ganz weisser Niederschlag, der bei 100° nicht schmilzt oder weich wird und der 23,01 p. c. Baryt enthält.

Ein Theil der oben erwähnten Flüssigkeit, in der alles freie Kali nebst den etwa gebildeten, in Wasser löslichen Substanzen enthalten sein musste, wurde mit Schwefelsäure neutralisirt. Es entwickelte sich hierbei nur eine verhältnissmässig geringe Menge von Kohlensäure, so dass sie nicht als direktes Produkt der Einwirkung des Kali's auf die Oelsäure und Elaidinsäure betrachtet werden kann. Bei Uebersättigung der Flüssigkeit mit Schwefels. wurde ein starker Geruch nach Essigsäure bemerkt, und die Destillation lieferte eine nicht unbeträchtliche Menge eines ziemlich concentrirten Essigs.

Ein anderer Theil der Flüssigkeiten wurde mit Salzsäure neutralisirt und mit Chlorcalciumlösung versetzt, wodurch ein Niederschlag entstand, der sich als oxalsaurer Kalk zu erkennen gab. Die hierdurch nachgewiesene Oxalsäure ist jedoch in nicht sehr beträchtlicher Menge vorhanden und gewiss nur als ein secundäres Zersetzungsprodukt zu betrachten.

Sehr einfach erklärt sich die Bildung der grossen Menge von Essigsäure sowohl aus der Oel- als Elaidinsäure, wenn man deren Formeln (nach Varrentrapp und Meyer) mit denen der neuerzeugten Säure vergleicht. 1 At. Oelsäure + 8 O ist = 1 At. neue Säure und 3 At. Essigsäure, und 1 At. Elaidinsäure + 7 O ist = 2 At. neue Säure und 2 Atome Essigsäure.

Leider war es bis jetzt unmöglich, den Körper näher zu untersuchen, der gleichzeitig mit der Elaidinsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oelsäure entsteht. Man kann deshalb noch nichts Bestimmtes über die

Bildung der Elaidinsäure aus der Oelsäure sagen. Die Wirkung der salpetrigen Säure scheint jedoch sicher die zu sein, dass sie die Elemente der Oelsäure veranlasst, in zwei Körper zu zerfallen, deren einer die Elaidins. ist, während mit dem andern sich die salpetrige Säure zu einer rothen, in Alkohol und Aether leicht, jedoch auch in Wasser nicht unlöslichen Verbindung vereinigt, was daraus hervorzugehen scheint, dass, wenn man die Mutterlauge, aus der die Elaidinsäure so viel als möglich auskrystallisirt ist, mit Kali und schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, sogleich die ganze Masse schwarz wird durch die Einwirkung des Eisenoxyduls auf die salpetrige S. (*Ann. der Pharm. XXV. S.* 196—215.)

Ueber die Fettsäure (*acidum sebacicum*), von Redtenbacher.

Die vorliegende Untersuchung giebt, indem sie die analytischen Resultate Dumas bestätigt, das interessante Ergebniss, dass die Fettsäure nur aus der Oelsäure entsteht.

Die meisten Fette, thierischen oder vegetabilischen Ursprungs, geben bei der Destillation Fettsäure. — Wenn man Ochsentalg, Schweinefett, Olivenöl, Nussöl oder Leinöl etc. destillirt, so giebt das Destillat Fettsäure. Talgsäure und Margarinsäure, für sich destillirt, geben aber, wenn sie rein waren, keine Spur Fettsäure, eben so wenig als Glyceryloxyd.

Wenn man Oelsäure für sich destillirt, so enthält das Destillat, ausser andern Bestandtheilen, eine reichliche Menge Fettsäure, die sich nicht vermehrt, ob die Oelsäure frei oder nicht frei von festen fetten Säuren war.

Wenn man Wachs destillirt, so giebt das Destillat keine Fettsäure; im Wachse kann daher keine Oelsäure der Art sein. Ebenso verhält sich das Wallrath.

Da die Fettsäure in kaltem Wasser sehr schwer löslich, durch ihr Ansehen und ihre Reactionen auf Blei-, Quecksilber- und Silbersalze, mit denen sie weisse Niederschläge giebt, leicht zu erkennen ist, da das Destilliren von wenigen Grammen eines Fettes hinreicht, und das Auskochen des Destillats mit Wasser in kurzer Zeit bewerkstelligt ist, so ist zugleich die Fettsäure das bequemste Reagens auf Oelsäure in irgend einer fetten Substanz. Dies gilt insbesondere, wenn man Stearin und Margarin darstellt; man hatte bisher kein sicheres Mittel, um auf die Reinheit dieser Substanzen von Olein zu schliessen, ausser die Verseifung und Bestimmung des Schmelzpunktes der ausgeschiedenen Säure.

Es wurden Olivenöl, Schweinefett und Ochsentalg destillirt und das Destillat mit Wasser mehrmals ausgekocht. Die ersten Portionen des Was-

sers, womit das Destillat gekocht wird, gestehen jedesmals beim Erkalten zu einem Brei der feinsten Krystallnadeln. Auch wenn man zum dritten- und viertenmal auskocht, enthält das Wasser, dem Anscheine nach, noch ziemlich viel Fettsäure. Die so gewonnene Säure wurde auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, neuerdings in kochendem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, um mechanisch anhängendes Fett zu entfernen, und die beim Erkalten herauskrystallisirende Säure auf dieselbe Weise so lange behandelt, bis sie ganz weiss war und allen brenzlichen Geruch verloren hatte. Ein Versuch, das Destillat der Fette mit Wasser, dem Ammoniak zugesetzt war, auszukochen und die Säure aus dem leicht löslichen Ammoniaksalze auszuscheiden, gab weder eine grössere Menge, noch reinere Säure.

Die nach der ersteren Methode erhaltene Säure erscheint in weissen, perlmutterglänzenden, nadelförmigen und schmalblättrigen, äusserst lockern Krystallen, der Benzoësäure sehr ähnlich. Sie schmeckt und reagirt schwach sauer, verliert bei 100° nichts an Gewicht, schmilzt bei 127°, erstarrt in der Kälte krystallinisch und sublimirt bei höherer Temperatur; der Dampf wirkt eingeathmet kratzend und riecht ähnlich wie der Dampf aller fetten Säuren; in allen übrigen Eigenschaften verhält sie sich gerade so, wie sie Berzelius beschrieben. Sie besteht aus:

C	60,01	10 =	764.4	59,87
H	8,81	18 =	112,3	8,78
O	31,18	4 =	400,0	31,35
	100,00		1276,7	100.00

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde das Silbersalz dargestellt durch Fällen von Silberlösung mit fettsaurem Ammoniak. Es ist ein weisser, käsiger, in Wasser schwer löslicher Niederschlag; in einer Glasröhre erhitzt, giebt es reducirtes Silber und ein weisses, krystallinisches, der Fettsäure ähnliches Sublimat. Es besteht aus:

C	29,61	10 =	764,4	29,21
H	3,97	16 =	99,8	3,82
O	10,97	3 =	300,0	11,47
Ag O	55,45	1 =	1451,6	55,50
	100,00		2615,8	100,00

Die Fettsäure bildet mit den Alkalien leicht lösliche, mit den alkalischen Erden und schweren Metalloxyden grösstentheils schwer- oder unlösliche Niederschläge, die mehr oder weniger gefärbt sind, wenn es die Basis ist.

Das fettsaure Kali wurde dargestellt durch Neutralisation von kohlensaurem Kali mit Fettsäurehydrat. Es krystallisirt aus seiner concentrirten

Auflösung in kleinen, körnigen, warzigen Krystallen, ist in Wasser leicht löslich, nicht zerfliesslich und in absolutem Alkohol wenig löslich. Es besteht aus:

C	43,59	10 =	764,4	43,56
H	5,95	16 =	99,8	5,69
O	50,46	3 =	300,0	17,12
Ka O		1 =	589,9	33,63
	100,00		1754,1	100,00

Bei Behandlung des neutralen Salzes mit überschüssiger Fettsäure, krystallisirt letztere unverändert heraus; eben so wenig gelang es, aus dem Salze mit absolutem Alkohol ein anderes Salz auszuziehen, dessen Säure Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalze nicht gefällt hätte.

Das fettsaure Natron ist dem Kalisalz ähnlich, nur etwas leichter in Wasser löslich.

Fettsaures Ammoniak ist in Wasser sehr leicht löslich, undeutlich krystallisirbar, verliert beim Trocknen Ammoniak und reagirt dann sauer.

Chlorcalcium giebt mit fettsaurem Ammoniak einen Niederschlag von fettsaurer Kalkerde, die im Wasser ziemlich schwer löslich ist. Aus ihrer sehr verdünnten Auflösung krystallisirt sie beim freiwilligen Verdampfen an der Luft in feinen, weissen, glänzenden, krystallinischen Schuppen. Diese bestehen aus:

C	50,18	10 =	764,4	50,27
H	6,76	16 =	99,8	6,57
O	20,15	3 =	300,0	19,74
Ca O	22,91	1 =	356,0	23,42
	100,00		1520,2	100,00

Um die Zusammensetzung der Fettsäure auch in einer Verbindung mit einer organischen Basis zu bestätigen, stellte man fettsaures Aethyloxyd dar. Man erhält es sehr leicht, wenn man Fettsäurehydrat in wenig Alkohol löst, durch die Lösung salzsaures Gas bis zur Sättigung leitet und durch gelindes Erwärmen das gebildete Aethylchlorür forttreibt. Der rückständige Aether wird mit Wasser, dem etwas kohlensaures Natron zugesetzt ist, gewaschen, über Chlorcalcium vom Wasser befreit und dann rectificirt. Er ist eine ölige, ungefärbte Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach Melonen, leichter als Wasser, wird bei — 9° C. starr und krystallinisch, kocht über der Siedhitze des Wassers, lässt sich unverändert destilliren und wird durch Kali wieder in Alkohol und Fettsäure zerlegt. Er besteht aus:

C	65,33	14 =	1070,0	65,56
H	10,24	26 =	162,2	9,93
O	24,43	4 =	400,0	24,51
	100,00		1632,2	100,00

(*Ann. der Pharm. XXXV. S.* 188—196.)

Spec. Gewicht mehrer Gase, nach Bineau.

Der Verf. hat diese spec. Gewichte theils durch Versuche nach Dumas's Methode, theils durch Rechnung nach anderen Versuchen bestimmt. Folgende sind die Resultate:

	Gefunden	Berechn.	Condensirt				
Wasserhaltige Ameisensäure [1]	1,50	1,593	von 5	einfachen	Vol.	zu	2.
Selenwasserstoffgas [2]	—	2,795	„ 3	„	„	„	2.
Tellurwasserstoffgas	—	4,489	„ 3	„	„	„	3.
Festes Chlorcyan [3]	6,35	6,3879	„ 9	„	„	„	2.
Bromcyan [4]	—	3,607	„ 3	„	„	„	2.
Chromsuperchlorid und Chromsäure [5]	5,5	5,480	„ 15	„	„	„	6.
Phosphorwasserstoff mit Jodwasserstoff [6]	—	2,769	„ 6	„	„	„	4.
Phosphorwasserstoff mit Bromwasserstoff	—	1,906	„ 6	„	„	„	4.

[1] 1 Volum Ameisensäuregas und 1 Volum Wassergas, verbunden zu 2 Vol. wasserhaltiger Ameisensäure.

[2] Bei diesem und dem folgenden ist nur durch den Versuch bestimmt, dass ihr Volum mit dem des Wasserstoffs gleich ist. Das Uebrige ist aus dem Atomgewicht des Selens und des Tellurs berechnet.

[3] Die Condensation dieses Gases ist merkwürdig, denn es enthält, wenn anders die Wägung richtig ist, auf jedes Volum $1\frac{1}{2}$ Vol. Cyangas und $1\frac{1}{4}$ Vol. Chlorgas. Das hiermit isomerische gasförmige Chlorcyan hat nur $\frac{1}{2}$ so grosses spec. Gewicht, und besteht aus $\frac{1}{2}$ Vol. Cyangas und $\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas, oder aus 1 Vol. von jedem ohne Verdichtung.

[4] Bineau bemerkt, dass es bei + 15° nicht in Gas verwandelt werden könne, sondern über + 40° dazu bedürfe. Das spec. Gewicht ist aus dem Versuche berechnet, dass das Gas bei dem Verbrennen ein dem seinigen gleiches Volum Kohlensäuregas liefert und also sein halbes Volum Kohlenstoff in Gasform enthält.

[5] Wir kommen darauf weiter unten wieder zurück.

[6] Es besteht aus gleichen Volumen von beiden ohne Condensation; so wie

	Gefunden	Berechn.	Condensirt
Wasserfreies kohlensaures Ammoniak [1]	—	0,902	von 11 einfachen Vol. zu 6.
Ammonium-Sulfhydrat [2]	—	0,884	„ 14 „ „ „ 8.
Ammonium-Tellurhydrat [3]	—	1,324	„ 14 „ „ „ 8.
Salmiak	0,89	0,92	„ 12 „ „ „ 8.

(Ann. de Chim. et de Phys. LXVIIII. p. 416.)

Ueber die Cocostalgsäure (Cocinsäure), von Bromeis.

Der Verf. bestätigt die Resultate von Brandes nicht, eben so wenig aber die von Pelouze und Boudet angenommene Identität der Cocinsäure mit der Elaidinsäure. Er benutzte eine von Simon in Berlin durch Auspressen und Verseifen der Cocosbutter dargestelle rohe Säure, presste dieselbe wiederholt heftig aus, wobei eine den Geruch der Cocosbutter besitzende Oelsäure abgeschieden wurde, krystallisirte die Cocostalgsäure mehrmals um, verseifte sie und zersetzte die Seife. Man erhielt nun eine nicht krystallinische, harte, spröde, blendend weisse, völlig geruchlose, bei 35° schmelzende Masse von folgender Zusammensetzung:

C	73,39	74,38	73,09	27 =	2063,74	73,68
H	12,37	12,25	12,04	54 =	336,94	12,03
O	14,24	13,37	14,87	4 =	400,00	14,29
	100,00	100,00	100,00		2800,68	100,00

Das Silbersalz bestand aus:

C	49,26	50,08	27 =	2063,74	49,85
H	8,26	8,08	52 =	324,46	7,84
O	7,27	7,04	3 =	300,00	7,25
Ag O	35,21	34,80	1 =	1451,71	35,06
	100,00	100,00		4139,81	100,00

---

auch das folgende. Bineau behauptet, dass es eine entsprechende Verbindung mit Salzsäure gebe, die aber gasförmig und deshalb der Beobachtung entgangen sei. Beweise für die Richtigkeit dieser Vermuthung hat er nicht angegeben.

[1] Es wurde aus dem Volum Kohlensäuregas und Ammoniakgas berechnet, die von einem bestimmten Volum des Gases von dem Salze erhalten wurden. Es besteht aus 1 Volum Kohlensäure und 2 Volumen Ammoniak ohne Condensation.

[2] Es wird aus gleichen Volumen Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas ohne Condensation gebildet.

[3] *Ann. de Chim. et de Phys. LXVII. p.* 332.

Der durch Sättigen der alkoholischen Säurelösung mit trocknem Salzsäuregas erhaltene, mit Wasser und kohlensaurem Natron geschüttelte und über Chlorcalcium getrocknete Cocostalgsäureäther ist eine dünne, wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Aepfelgeruch. Er besteht aus:

C	74,88	31 =	2369,48	75,07
H	12,84	62 =	386,86	12,23
O	12,28	4 =	400,00	12,70
	100,00		3156,34	100,00

Das direct erhaltene, bei 100° getrocknete Natronsalz enthielt 12,7 p. c. Natron; die Rechnung verlangt 12,71.

Nach Brandes enthält das Hydrat der Cocostalgsäure 2 At. Wasser. Als der Verf. in einer engen Glasröhre trockene Cocostalgsäure mit Bleioxydüberschuss erhitzte, fand er 4,01 — 4,12 p. c. Wasser; die Rechnung nach 1 Atom Hydratwasser fordert 4,01. Die Säure ist daher ohne Zweifel = $C_{27} H_{52} O_3$ + aq.

Durch Destillation scheint die Cocostalgsäure nicht zerlegt zu werden. *(Ann. der Pharm. XXXV. S.* 277—281.)

Kleinere Mittheilungen.

Gelbwerden der Jodkaliumsalbe wird nach Terquem in Metz dadurch verhütet, dass man etwas freies Aetzkali, etwa ein Zehntheil vom Gewichte des Jodkaliums, zusetzt, denn es beruht auf Bildung von Jodwasserstoffsäure. *(Exposé des trav. de la Soc. des sc. médic. du dép. de la Moselle* 1831—1838. *p.* 175.)

Ueber die Magnesia von Henry, von Terquem. Der Verf. fand die Magnesia von Henry stets bedeutend schwerer, als *Magnesia usta.* Er überzeugte sich, dass man durch wiederholtes Anfeuchten kohlensaurer Magnesia mit Wasser und Calciniren bei jeder Calcination ein schweres Produkt erhält, welches sich als reine Magnesia verhält und Wasser mit Geräusch absorbirt. Die Magnesia von Henry braust dagegen noch etwas mit Säuren. Nach des Verf. Versuchen wiegt ein Theelöffel voll

Kohlensaurer Magnesia	11	Gran.
Magnésie calcinée des Codex	12	„
Magnesia von Henry	16	„
Kohlens. Magnesia, angefeuchtet u. calc.	20	„
dito zweite Behandlung	63	„
dito dritte Behandlung	80	„

(Exposé des trav. de la Soc. des sc. médic. du dép. de la Moselle 1831 — 1838. *p.* 177—179.)

Ueber *Tinct. Rhei aquosa,* von Richters in Coesfeld. Ich nehme die zehnfache Portion, so wie sie die *Pharmacopoea Borussica* vorschreibt, dampfe diese auf einem Dampfapparat unter immerwährendem

Umrühren, ohne *Aq. cinnam. vin.* zususetzen, bis zu $12\frac{1}{2}$ Unzen ab. Man erhält ein Extract von gewöhnlicher Dicke, welches man lange, ohne dass es schimmelt, aufbewahren kann. Von dieser *Tinct. rhei v. inspissat.* nehme ich jedesmal 10 Drachmen, löse sie in ℥vjjj und ʒvj warmem destillirten Wasser auf und setze nach dem Erkalten ℥jj *Aq. cinnam. vinos.* hinzu. Auf diese Art bereitete *Tinct. rhei aq.* hält sich Monate, ja Jahre lang, ohne irgend eine Veränderung zu erleiden. *(Originalmitth.)*

Darstellung von Kupferoxydul, nach Marchand. Sehr dicke Drähte von reinem russischen Kupfer wurden in einem Gay-Lussac-schen Muffelofen sogleich einer sehr heftigen Weissglühhitze ausgesetzt, welche, nachdem sie eine halbe Stunde gedauert hatte, bis auf Dunkelrothglühhitze vermindert wurde. Nach mehreren Stunden wurde das Oxyd herausgenommen. Es bildete schwarze krystallinische Massen, welche zum Theil hohl waren und ein schön purpurrothes Pulver gaben. In den meisten befand sich ein dünner Metalldraht, um den sich das Oxydul krystallinisch herumgelegt hatte. Ein anderes Mal wurde die Dunkelrothglühhitze ungefähr 8—9 Stunden unterhalten. Beide Produkte wurden durch Wasserstoff reducirt. Die erste Portion enthielt 88,6 Kupfer und 11,4 Sauerstoff, die zweite 88,65 Kupfer und 11,35 Sauerstoff. *(J. f. pr. Chem. XX. S. 505—506.)*

Harnsäure aus Gartenschnecken. Mylius fand, dass *Helix pomatia*, *nemoralis* und *hortensis* (nicht aber *Limnaea* oder *Planorbis*-Arten) reine, unverbundene Harnsäure enthalten. Dieselbe findet sich in einem drüsigen Organ, unmittelbar unter der Schale, also ohne Zweifel der Harnblase, in fester Form secernirt, so dass sie, durch die bedeckende Haut weiss durchschimmernd, sogleich sichtbar wird. Um sie zu gewinnen, hat man nur nöthig, das Organ aufzuschneiden und den darin enthaltenen weissen Brei in ein Probirgläschen zu streichen. Ist von mehreren Schnecken eine Quantität gesammelt, so wird sie mit Wasser öfters geschüttelt, wodurch der Schleim suspendirt und abgegossen werden kann, während die Harnsäure sich zu Boden setzt. Diese einfache, ganz mechanische Operation genügt, um das Produkt rein zu gewinnen. Die so gewonnene Harnsäure, welche von frischen Schnecken rein weiss ist, zeichnet sich dadurch aus, dass sie keine krystallinischen Theilchen enthält, sondern ein pulveriges Ansehen hat und, gelinde bewegt, wie *Lycopodium* rollt. Die Ausbeute beträgt von jeder Gartenschnecke ungefähr $1\frac{3}{4}$ Gr. *(J. f. pr. Chem. XX. S. 509—511.)*

Analyse natürlicher Schwefelmetalle. Kersten hat sich mit Erfolg des von Berzelius vorgeschlagenen Gemisches von Salzsäure und feingeriebenem chlorsauren Kali, in kleinen Portionen zugesetzt, bedient, um damit Schwefelmetalle und Metalle zu oxydiren und aufzulösen, und zwar zur Analyse der natürlichen Schwefelmetallverbindungen, wobei der Schwefel schnell und leicht in Schwefelsäure verwandelt wird; er hat dabei die bemerkenswerthe Erfahrung gemacht, dass fein pulverisirter Schwefelkies durch Kochen mit chlorsaurem Kali ohne Zusatz von Säure vollkommen zersetzt wird; dabei verwandelte sich der Schwefel in Schwefelsäure und das Eisen blieb als Eisenoxyd ungelöst zurück. *(Berz. Jahresbericht. XIX. p. 288.)*

Darstellung des chlorsauren Baryts nach Duflos. Man löst $13\frac{1}{2}$ Th. chlorsaures Natron in der doppelten Menge Wassers auf, fügt

dazu eine Auflösung von 19 Th. Weinsteinsäure in gleichviel Wasser und giesst nun das Ganze in ein Glas, worin sich ein doppeltes Volum alkoholisirten Weingeistes befindet. Man lässt 24 Stunden in gegenseitiger Berührung, filtrirt, neutralisirt das saure Filtrat mit reinem kohlensauren Baryt, welchen man vorher mit Wasser zu einer Milch angerührt hat, lässt den Weingeist verdunsten, filtrirt dann von Neuem und dampft zur Krystallisation ab. — Der durch Weingeist bewirkte Niederschlag ist saures weinsteinsaures Natron, welches von Neuem zur Bereitung von chlorsaurem Natron dienen kann, indem man es in eine heisse Auflösung von 16 Theilen chlorsaurem Kali in der vierfachen Wassermenge einbringt, die Mischung erkalten lässt, filtrirt, den Inhalt des Filters mit etwas Wasser abspült und die Lösung bis auf 40 Theile verdunstet. (*Arch. der Pharm. XXIII. S.* 306—307.)

Darstellung von basisch salpeters. Wismuthoxyd, nach Duflos. Man wägt in ein passendes weitmündiges Glas 4 Theile reine Salpetersäure von 1,20, setzt einen durchlöcherten Filtrirtrichter von Porcellan so in das Glas ein, dass dessen Spitze etwa 2 Zoll in die Säure taucht, schüttet hierauf 1 Theil Wismuthmetall in bohnengrossen Stücken in den Trichter und lässt das Ganze an einem warmen Orte, wo die sich bildenden salpetrigsauren Dämpfe nicht lästig fallen, bis zur vollständigen Auflösung des Wismuthes stehen. Man verdünnt hierauf die Auflösung mit so viel Wasser, als sie, ohne trübe zu werden, verträgt und filtrirt durch doppeltes Fliesspapier. Man fügt hierauf zu dem Filtrat auf 1 Pfd. aufgelösten Metalles eine Unze Salpetersäure zu, lässt in einer Porcellanschale langsam verdunsten und durch Erkalten krystallisiren. Die Krystalle lässt man in einem Filtrirtrichter abtropfen, löst sie von Neuem in 2 — 3 Th. destill. Wasser mit Hülfe einer gelinden Erwärmung auf, filtrirt abermals, giesst die Auflösung unter Umrühren mit einem Glasstabe in 24 Th. heisses destill. Wasser, lässt absetzen, zieht mittels eines Glashebers die klare Flüssigkeit ab, übergiesst von Neuem mit destillirtem Wasser, lässt von Neuem absetzen u. s. w. Nach 3- bis 4maliger Erneuerung des Wassers sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, lässt abtropfen, übergiesst das Filter noch einige Male mit destill. Wasser und lässt es endlich zwischen vielfachem Fliesspapier auf einem Ziegelsteine vollständig austrocknen. Der N. beträgt nahe so viel, als man Metall angewandt, und ist vollkommen arsenfrei, wenn auch das verwandte Metall arsenhaltig war. (*Arch. d. Ph. XXIII. S.* 307—308.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Bei *August Schmid* in *Jena* ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Loudon's Encyclopädie der Pflanzen. Enthaltend die Beschreibung aller bis jetzt bekannten Pflanzen, welche durch

mehr als 20,000 Abbildungen erläutert werden. Frei nach dem Englischen bearbeitet von Dr. D. Dietrich. 19 Lieferungen, welche den ersten Band ausmachen. Jede Lieferung enthält 8 Kupfertafeln und 4 Bogen Text. Der Preis einer solchen Lieferung ist 2 Thlr. illum. und 1 Thlr. schwarz.

Der Text allein, welcher in 76 enggedruckten Bogen in gr. 4. die ersten 4 Classen enthält, kostet 6 Thlr.

Auf jeder Kupfertafel sind 30 Pflanzen abgebildet, zwar verkleinert, aber doch deutlich und kenntlich. Die Zergliederungen werden auf besondern Kupfertafeln in natürlicher Grösse gegeben.

Gewiss wird nicht leicht dem Liebhaber der Pflanzenkunde eine solche Masse von Kenntnissen in einem so kleinen Raume zusammengedrängt für einen so geringen Preis geboten.

Vom 2ten Bande sind ebenfalls 2 Hefte erschienen und wird immer rasch daran fortgearbeitet.

Weihnachtsgeschenke für Apotheker.

Bei *August Schmid* in *Jena* ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Dietrich, Dr. D. Taschenbuch der Arzneigewächse Deutschlands. Mit 50 illum. Kupfertafeln, worauf 200 Pflanzen abgebildet sind. 8. geb. 3½ Thlr.

Dessen Taschenbuch der Arzneigewächse des Auslandes. Mit 69 illum. Kupfertafeln. 8. geb. 5 Thlr. 6 Gr.

Wer beide Bände zusammen nimmt, erhält dieselben für 6 Thlr.

Dessen Taschenbuch einer pharmaceutisch-vegetabilischen Rohwaarenkunde. 50 Bogen Text und 100 illum. Kupfertafeln. In 2 Bänden.

Der Pränumerationspreis für einen Band ist 3 Thlr. und dauert bis Ende Januar. Der Ladenpreis 4 Thlr. Das erste Heft ist bereits erschienen, und auch einzeln für 18 Gr. zu haben.

Der erste Band wird die Samen, Früchte, Blüthen und Kräuter enthalten, der zweite die Wurzeln, Hölzer und Rinden.

Da das erste Heft in jeder Buchhandlung vorräthig liegt, bedarf es wohl keiner weitern Empfehlung. Jeder Sachverständige wird sich auf den ersten Blick überzeugen, wie preiswürdig dieses Taschenbuch ist, um so mehr, da ausser der Göbel'schen Waarenkunde, welche noch unvollendet und sehr theuer ist, kein Werk dieser Art existirt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

21. Novbr. 1840. № 50.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Ueber die Thiomelansäure, von Erdmann. — Ueber die Elaidinsäure, von Meyer. — Darstellung des unterschwefligsauren Natrons, von Capaun. — Ueber Chloroxaläther, Chloroxamethen und Chloroxalweinsäure, von Malaguti.

Ueber die Thiomelansäure, von O. L. Erdmann.

Die bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol entstehende schwarze Substanz ist bekanntlich von Erdmann (C. 1839. S. 414) und von Losse (C. 1839. S. 666) mit verschiedenen Resultaten analysirt worden. Der Verf. hat neue, den Gegenstand mehr aufklärende Versuche über diesen Gegenstand angestellt.

Er hat die schwarze Substanz nach verschiedenen Methoden bereitet und die erhaltenen Produkte einzeln, zum Theil wiederholt, analysirt. Dabei ergaben sich in der Zusammensetzung der scheinbar vollkommen gleichen Substanzen sehr beträchtliche Abweichungen.

I. 6 Theile rauchende Schwefelsäure, die beim Abdampfen einen sehr kleinen Rückstand hinterliess, wurden mit 1 Theil Alkohol von 0,83 spec. Gewicht so lange in einer Retorte erhitzt, bis das entweichende Gas nicht mehr entzündlich war. Der Rückstand wurde wiederholt mit Wasser, sodann mit Ammoniak übergossen, mit verdünntem Ammoniak ausgekocht und zuletzt mit siedendem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr auf Schwefelsäure reagirte. In Stücken getrocknet, erscheint die Substanz von aussen matt, im Bruche glänzend, steinkohlenartig. Sie ist getrocknet schwer zu pulvern. Trocknet man sie nur so weit als nöthig ist, um sie zerreiben zu können, so lässt sie sich sehr leicht zu einem weichen Pulver zerreiben. Beim Verbrennen hinterliess die Substanz einen sehr kleinen unverbrennlichen Rückstand, der sich leicht in verdünnter Salpetersäure löste

und mit Chlorbaryum einen geringen weissen Niederschlag gab. Die von Losse hervorgehobene Schwerverbrennlichkeit hat der Verf. an der Substanz niemals wahrnehmen können. Sie verbrennt auf einem flachen Platinschälchen über der Spirituslampe mit doppeltem Zuge nicht schwerer als sehr viele andere organische Substanzen, und gewiss leichter als einige stickstoffhaltige Körper. Die lufttrockne Substanz giebt beim Erhitzen sehr viel Wasser ab. Die Austrocknung erfolgte im luftleeren Raume bei 130—150°. Die Substanz zersetzt sich selbst bei 170° noch nicht.

Zur Analyse bediente man sich des Hess'schen Apparats. Die Substanz wurde in ein gewogenes Glasschiffchen gelegt und dieses in die Röhre zwischen zwei Pfropfen von feinem Platindraht gebracht, um die Berührung des Schiffchens mit Kupferoxyd zu verhindern und den unverbrennlichen Rückstand im Schiffchen dem Gewichte nach bestimmen zu können. Zwischen das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat wurde in allen Versuchen ein Rohr mit Bleisuperoxyd eingefügt. Es scheint sich jedoch bei der Verbrennung niemals schweflige Säure zu bilden.

Zu Bestimmung der Schwefelsäure wurde die Substanz mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron im Platintiegel verbrannt. Die Verbrennung geht leicht und vollkommen ruhig vor sich, sobald man die sehr fein geriebene Substanz mit einem gehörigen Uebermaasse des Salzgemenges mischt und die Mischung langsam erhitzt.

Das Mittel der Versuche gab:

C	66,11
H	3,78
S	8,92
O	21,19
	100,00

II. In einem zweiten Versuche wurde die schwarze Substanz nach der Methode, deren sich Losse bediente, durch Einleiten von Alkoholdämpfen in erhitzte rauchende Schwefelsäure bereitet und, wie im vorigen Versuche, durch Auskochen mit Wasser und Ammoniak gereinigt. Die Substanz verhielt sich genau wie die vorige und hinterliess beim Verbrennen an der Luft eine kleine Menge schwefelsaurer Salze, welche aus der nicht vollkommen reinen Säure herrührten. Die Bestimmung dieses unverbrennlichen Rückstandes geschah wie im vorigen Versuche durch Zurückwägen des Schiffchens.

C	64,30
H	3,33
S	7,49
O	24,88
	100,00

III. Man bereitete ferner die schwarze Substanz durch Kochen von reiner destillirter Schwefelsäure mit Alkohol. Als die Masse durch reichliche Bildung der schwarzen Substanz breiartig zu werden angefangen hatte, wurde der Versuch unterbrochen und ein Theil der Masse durch Auswaschen und Auskochen mit Ammoniak und Wasser gereinigt.

Die zweite Hälfte der schwarzen Masse wurde so lange in einem Sandbade, dessen Temperatur 180° betrug, erhitzt, bis das sich entwickelnde Gas nicht mehr entzündlich war und blos aus schwefliger Säure und Kohlensäure zu bestehen schien, dann ausgewaschen und ausgekocht. Getrocknet glichen sich beide Portionen vollkommen. Beide wurden analysirt.

Das Mittel beider Versuche gab:

C	65,58
H	4,55
S	8,38
O	21,49

Als man die Substanzen, welche zu den vorstehenden Versuchen gedient hatten, mit Kalilauge übergoss, entwickelten sie alle so reichliche Mengen von Ammoniak, dass dasselbe offenbar nicht als blos mechanisch anhängend betrachtet werden konnte. Die Behandlung mit Kali wurde bei Siedehitze fortgesetzt, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen war, und die Massen sodann mit siedendem Wasser vollkommen ausgesüsst. Beim Verbrennen hinterliessen sie nun reichliche Mengen von schwefelsaurem Kali. Die schwarze Substanz hat also das Vermögen, sich mit den Basen zu verbinden, und da E. die früher analysirte Substanz, in der Meinung, sie dadurch vollkommener von anhängender Schwefelsäure zu befreien, mit Kalilauge behandelt hatte, so musste sie das Kalisalz der schwarzen Säure und der gefundene unverbrennliche Rückstand schwefelsaures Kali gewesen sein.

Obwohl nun die mitgetheilten Analysen mit ammoniakhaltigen Produkten angestellt sind und also nicht die richtige Zusammensetzung der schwarzen Substanz angeben können, so hätten sie doch, da sie alle auf gleiche Weise mit überschüssigem Ammoniak behandelt worden waren, eine Uebereinstimmung zeigen müssen, wenn die auf verschiedene Weise dargestellten schwarzen Substanzen eine constante Zusammensetzung besässen. Dies ist aber in der That nicht der Fall.

Die Produkte, welche durch Sieden von Schwefelsäure mit Alkohol erhalten werden, scheinen je nach der Dauer der Einwirkung und der dabei angewandten Temperatur verschieden zu sein. So gab ein durch blosses Waschen mit Wasser gereinigtes Produkt dieser Art 63,8 C und 3,3 H.

Das Produkt einer andern Bereitung gab 64,3 C und 2,4 H.

Endlich erhielt man bei drei Bereitungen den schwarzen Körper von

einer constanten Zusammensetzung. Das Verfahren dabei bestand darin, dass 8—10 Theile concentrirter Schwefelsäure mit 1 Th. absolutem Alkohol so lange in einem Sandbade, dessen Temperatur nur etwa 180° betrug, erhitzt wurden, bis die Masse alle Flüssigkeit verloren hatte und in Gestalt schwammiger Klumpen erschien, die mit Hülfe von Wasser aus der Retorte gespült werden mussten. Die Reinigung geschah durch Waschen mit Wasser, bis das Ablaufende nicht mehr auf Chlorbaryum wirkte. Das Auswaschen ist nicht ohne Schwierigkeit, da die gelatinöse Beschaffenheit der feuchten, aus dichten schlüpfrigen Stückchen bestehenden Masse das Eindringen des Waschwassers sehr erschwert. Es ist nöthig, die Masse mit Wasser zum feinsten Brei zu zerreiben und dann so lange auszuwaschen, bis auch nach längeren Unterbrechungen das Waschwasser nicht wieder sauer wird. Hierzu ist sehr lange Zeit erforderlich, da die zerriebene Masse die Filter verstopft. Bringt man die ausgewaschene Masse noch feucht auf Lackmuspapier, so wird dieses an der Berührungsstelle sofort geröthet, allein diese Reaction gehört der schwarzen Säure selbst an und kann durch Waschen nicht entfernt werden.

Man analysirte sowohl die freie Säure, als das Kalisalz. Behandlung mit Ammoniak, essigsaurem Blei, Chlorbaryum gab keine bestimmten Salze. Er. nennt die Säure Thiomelansäure.

	1.	2.	3.			
C	67,63	67,99	67,37	80 =	6114,8	67,88
H	3,34	3,28	3,33	48 =	299,5	3,32
S	7,06	6,26		3 =	603,5	6,69
O				20 =	2000,0	22,11
					9017,8	

Das Kalisalz würde enthalten:

	1.	2.	3.			
C	59,98	59,98	59,38	80 =	6114,8	59,96
H	2,95	2,96	2,82	48 =	299,5	2,93
S			5,70	3 =	603,5	5,91
O				20 =	2000,0	19,63
K	11,39	11,13	11,11—11,8	2 =	1179,8	11,57
					10197,6	

Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen ist so gross, dass die aufgestellte Formel einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhält. Indessen legt der Verf. derselben doch keinen besondern Werth bei, da es ausser der Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der Substanz von drei Bereitungen, an jeder Garantie für die Reinheit der untersuchten Säure fehlt. Als man bei einem Versuche, die Säure darzustellen, eine höhere Temperatur anwendete, als bei der Bereitung der

drei übereinstimmenden Produkte, und die Masse so lange erhitzte, bis sie trocken zu werden begann, erhielt man ein Produkt, dessen Zusammensetzung schon merklich abweichend war. Es enthielt 68,74 C und 2,26 H.

Der Vergleichung wegen wurde endlich auch die schwarze Substanz untersucht, welche sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzgeist bildet. Schweizer hatte die Güte, diese aus einem Holzgeiste darzustellen, der nicht ganz frei von Xylit zu sein schien. 8 oder 10 Th. Schwefelsäure wurden mit dem Holzgeiste so lange erwärmt, bis die Masse fest zu werden begann und keine brennbaren Gase mehr entwickelte. Die Zusammensetzung der erhaltenen Substanz zeigte sich sehr von der der beschriebenen Thiomelansäure verschieden, nämlich 67,14 C, 1,73 H, 1,40 S, 29,73 O. *(Journ. für prakt. Chem. XXI. S.* 291 — 302.)

Ueber die Elaidinsäure, von H. Meyer.

Zu Darstellung des Elaidins verfuhr der Verf. Anfangs nach Boudet, indem er Olivenöl mit salpetersaurem Quecksilber in Berührung brachte und dann die vollkommen erhärtete Masse zwischen Papier stark presste, wodurch derselben eine geringe Menge eines flüssigen Oeles entzogen wird.

Die Substanz, welche man auf diese Weise erhält, ist durch eine eigenthümliche ölartige Materie schwach gelb gefärbt; Boudet entfernte die färbende Materie durch Ausziehen mit Alkohol und Pressen, dem Verf. gelang es jedoch nicht, dieselbe vollkommen hierdurch zu entfernen. Aether nahm, bei gelindem Erwärmen, mit Leichtigkeit seine vielfache Menge der rohen Elaidinmasse auf, indem er sich nach und nach schön dunkelroth färbte. Es schied sich dabei Quecksilber als graues Pulver ab, welches durch Filtriren entfernt wurde. Beim Erkalten und Aussetzen einer Temperatur von 0°, liess der Aether eine warzenförmig krystallisirte, weisse Masse fallen, welche von der rohen Mutterlauge getrennt, und noch einigemal kalt mit Aether ausgewaschen, eine blendend weisse Farbe hatte, im Aussehen dem reinen Stearin vollkommen ähnlich, welches man durch Ausziehen des Ochsentalges mittelst Aether erhält.

Die unkrystallisirbaren Mutterlaugen verschiedener, jedoch auf gleiche Weise wiederholter Operationen zusammengegossen, trennten sich nach kurzem Stehen in zwei Schichten, eine leichtere, weniger gefärbte ätherische und in eine schwerer flüssige, ölartige, von dunkler rother Farbe. Sie wurden durch eine Pipette getrennt; die leichtere Flüssigkeit hinterliess bei gelindem Abdampfen noch eine äusserst geringe Menge unreinen Elaidins; die ölartige schwerere Flüssigkeit wurde im Wasserbade so lange erhitzt, bis fast aller

Geruch nach Aether verschwunden war, dann einer Temperatur von einigen Graden unter 0 ausgesetzt. Nach einigen Stunden hatten sich Krystalle von Elaidin ausgeschieden, welche durch Pressen in vielfach über einander gelegtem Papier von dem flüssigen Theil befreit wurden. Die ölige Flüssigkeit, welche beim Pressen abfloss, war durchsichtig und von intensiv rother Farbe. Von Neuem mit salpetersaurem Quecksilberoxyd behandelt, wurde sie nach einiger Zeit fester, doch nicht so fest als das auf gleiche Weise behandelte Baumöl; mit Aether in der Wärme digerirt, schied sich eine weisse krystallinische Masse aus und eine trübe Flüssigkeit blieb darüber stehen, welche auch durch wiederholtes Filtriren nicht heller wurde.

In der Folge versuchte man die Darstellung des Elaidins so, dass man salpetrige Säure, durch Behandlung von Stärke mit Salpetersäure entwickelt, in das Baumöl hineinleitete. Das Festwerden des Oeles erfolgt hierbei noch rascher als bei der Berührung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd; nur muss man sich vor Anwendung einer allzugrossen Menge der salpetrigen Säure hüten, da man sonst statt eines festen Produktes eine nur wenig schwerer flüssige Masse erhält, welche nicht wieder fest wird.

Das Elaidin, welches man auf die eine oder andere Art erhält, ist genau dasselbe; im reinen Zustand hat es eine sehr weisse Farbe, löst sich in Aether in jedem Verhältniss, in Alkohol hingegen ist es fast ganz unlöslich; durch Alkalien wird es verseift, ohne durch dieselben gelb gefärbt zu werden. Es schmilzt bei 32° C. Es besteht aus:

C	78,363	78,412
H	12,051	12,006
O	9,586	9,582
	100,000	100,000

Eine theoretische Formel lässt sich aus diesen Zahlen aus dem Grunde nicht berechnen, da das analysirte Elaidin keine reine Verbindung der Elaidinsäure mit Glyceryloxyd ist, sondern ein Gemenge von diesem mit öl- (?) und margarinsaurem Glyceryloxyd in unbestimmtem Verhältniss, aus welchem das Margarin nicht zu entfernen ist.

Unterwirft man Elaidin der Destillation, so wird es zersetzt; als Produkte der Destillation erhält man Acrol, Elaidinsäure, Fettsäure (?) und Kohlenwasserstoffe.

Wird Elaidin mit einer Auflösung von kaustischen Alkalien gekocht, so zerlegt es sich in elaidin- und margarinsaures Alkali und Glyceryloxyd. Zersetzt man die erhaltene Seife, welche einen wasserhellen dicken Seifenleim bildet, mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in der Wärme, so scheidet sich das Gemenge der Elaidinsäure und Margarinsäure, in Gestalt eines flüssigen Oeles, auf der Oberfläche aus, welches beim Erkalten eine feste kry-

stallinische Masse bildet. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen rohen Elaidinsäure ist 38,5° C.

Auch bei wiederholtem Auflösen und Umkrystallisiren der Elaidinsäure in Alkohol, wobei die zuerst krystallisirenden Portionen entfernt wurden, konnte man keine Säure erhalten, welche den von BOUDET angegebenen Schmelzpunkt von 44° C. gehabt hätte; man fand ihn nicht höher als 42° C., und bei allen Krystallisationen unveränderlich.

Der Verf. stellte sich ein Silbersalz dar, indem er Elaidinsäure mit reinem kohlensauren Natron im Ueberschuss verseifte, die erhaltene Seife nach dem Erkalten auspresste, dann trocknete und getrocknet in Alkohol löste. Die alkoholische Lösung wurde durch eine Auflösung von salpeters. Silberoxyd in Weingeist zersetzt, der erhaltene weisse Niederschlag auf ein Filtrum gebracht und vor Einwirkung des Lichtes durch Umhüllen des Trichters mit dunkelem Papier geschützt, ausgesüsst. Nach hinreichendem Auswaschen wurde das Salz im Wasserbade getrocknet. Es enthielt 28,212—28,345 Silber; Atomgewicht 3327,2—3316,7.

So nahe nun auch diese Zahlen mit einander übereinstimmen, so gross war die Differenz zwischen den Resultaten, welche die zahlreichen Verbrennungen des Silbersalzes mit Kupferoxyd gaben, mit denen des Säurehydrats einerseits und mit denen von LAURENT andererseits. Wiederholte Reinigungen der Säure durch Umkrystallisiren, Verseifen und abermaliges Zersetzen der Seife durch Salzsäure bewirkten keine Aenderung.

Um der Darstellung einer reinen Säure gewisser zu sein, nahm man endlich Oelsäure, wie man sie nach VARRENTRAPP erhält, und leitete in dieselbe salpetrigsaures Gas. Die Oelsäure färbte sich nur wenig dunkler durch das Salpetergas, welches scheinbar unabsorbirt und unverändert durch die Flüssigkeit ging. Das Gas wurde während etwa 5 Minuten hindurchgeleitet, und dann die Flüssigkeit in ein Gefäss voll kalten Wassers gestellt. Nach Verlauf einer halben Stunde war die Oelsäure vollkommen fest geworden, in grossen Blättern krystallisirt, hatte eine gelbliche Farbe und den eigenthümlichen Geruch des *Ungt. Hydrarg. citr.* Die erhärtete Masse behandelte man wiederholt mit kochendem Wasser. Das Wasser färbte sich hierbei hellgelb, reagirte schwach sauer und gab, mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt, mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen, unbedeutenden Niederschlag.

Die von dem Wasser getrennte Säure wurde, in etwa der gleichen Menge Alkohol gelöst, der Ruhe überlassen. Am andern Morgen war die ganze Flüssigkeit durchaus mit schönen, perlmutterglänzenden, tafelförmigen Krystallen angefüllt, welche von der röthlich-gelben Mutterlauge durch Filtriren getrennt, und nochmals umkrystallisirt, von blendend weisser Farbe er-

halten wurden. Nach fortgesetztem Krystallisiren der Mutterlaugen blieb endlich ein dunkelrother, dickflüssiger, ölartiger Körper zurück, in welchem sich nach mehreren Tagen neue Krystalle gebildet hatten, von welchen er jedoch durch Behandeln mit Alkohol und Aether nicht weiter geschieden werden konnte. Mit Alkalien verseift, löste sich die ölige Substanz unter blutrother Farbe auf, ohne jedoch einen Seifenleim zu bilden; beim Zersetzen der alkalischen Flüssigkeit durch Salz- oder Schwefelsäure schied sie sich wieder unverändert ab.

Die Elaidinsäure, welche man auf diese Art erhielt, hatte einen Schmelzpunkt von 44 — 45° C. Sie löst sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit in Alkohol, aus concentrirten Lösungen in prächtigen, der Benzoësäure ähnlichen Krystallen beim Erkalten anschiessend; auch in Aether ist sie löslich, jedoch weniger leicht; ihre Auflösungen reagiren sauer.

Wird reine Elaidinsäure destillirt, so geht ein Theil unzersetzt über, während ein anderer in Kohlenwasserstoffverbindungen zerfällt, aber keine Fettsäure liefert.

Behandelt man Elaidinsäure bei etwas höherer Temperatur mit einem grossen Ueberschuss von Aetzkali, und zerlegt dann, nach Entfernen des überschüssigen Kali's durch Waschen, die gebildete Seife durch eine verdünnte Säure, und reinigt die ausgeschiedene Säure durch Umkrystallisiren in Alkohol, so erhält man eine (von Varrentrapp auch aus Oelsäure erhaltene und analysirte) Säure, welche zwischen 60 — 61° schmilzt.

Mit kohlensauren Alkalien gekocht, verbindet sie sich, unter schwacher Entwicklung von Kohlensäure, zu wasserhellen Seifen von sehr dicker Consistenz; löst man die Natronseife in Alkohol in der Wärme auf, so schiessen nach dem Erkalten der Lösung silberglänzende Krystalle von neutralem elaidinsaurem Natron an. Das elaidinsaure Natron ist auch in warmem Aether, doch in geringerem Grade wie in Weingeist, löslich; eben so löst es sich in heissem Wasser, beim Erkalten desselben trübt es sich jedoch, indem ein saures Salz in säulenförmigen, kleinen Krystallen sich ausscheidet, und das Wasser reagirt alkalisch. Durch Auflösen des neutralen elaidinsauren Natrons in Weingeist und Zersetzen desselben durch eine neutrale Lösg. von salpetersaurem Silberoxyd, erhält man das elaidinsaure Silberoxyd als einen weissen, voluminösen Niederschlag. Getrocknet löst es sich wenig in Wasser, Alkohol und Aether, während es frisch gefällt leichter von diesen Substanzen gelöst wird; in wässrigem Ammoniak löst es sich bei gelindem Erwärmen mit Leichtigkeit, indem die Flüssigkeit eine bräunliche Farbe annimmt. Stellt man die ammoniakalische Lösung an einen kälteren Ort einige Zeit hin, so krystallisirt der grösste Theil des Silbersalzes wieder heraus, in kleinen, säulenförmigen, weissen Krystallen. Das elaidinsaure Bleioxyd

erhält man durch Zersetzen des Natronsalzes mit neutralem essigsauren Bleioxyd, welchem man, um die Bildung eines basischen Bleisalzes zu vermeiden, einige Tropfen Essigsäure vorher zusetzt; es ist ein weisser voluminöser Niederschlag. Auf gleiche Weise erhält man elaidinsauren Baryt durch Zerlegen des Natronsalzes mit Chlorbaryum; beide Salze verhalten sich ähnlich wie das Silbersalz gegen Alkohol, Wasser und Aether.

Das elaidinsaure Aethyloxyd bereitete man durch Auflösen der Säure in Alkohol und Einleiten von salzsaurem Gase in die Auflösung, bis der gebildete Aether sich abgeschieden hatte; dann wurde er in demselben Gefäss zuerst mit destillirtem Wasser, um alle Salzsäure zu entfernen, sodann mit Weingeist geschüttelt, um alle unverbundene Elaidinsäure wegzubringen, und endlich wurde er, von anhängendem Weingeist durch neues Schütteln mit Wasser gereinigt, unter der Luftpumpe getrocknet. So bereitet, stellte er eine ölartige, farblose und in der Kälte geruchlose Flüssigkeit dar, welche auch beim Erwärmen einen nur schwachen Geruch zeigt; er ist schwerer als Weingeist, leichter jedoch als Wasser; in letzterem ist er unlöslich, löst sich dagegen leicht in Aether und absolutem Alkohol, in gewöhnlichem Weingeist nur wenig. Sein specifisches Gewicht hat man aus Mangel an Material nicht untersuchen können. Unzersetzt lässt es sich nicht destilliren.

Die reine Säure besteht aus:

	I.	II.	III.	IV.	Laurent.			
C	77,512	77,636	77,508	77,491	76,446	72 =	5503,32	78,040
H	12,190	12,251	12,336	12,201	12,122	136 =	848,60	12,034
O	10,298	10,113	10,156	10,308	11,432	7 =	700,00	9,926
	100,000	100,00	100,000	100,000	100,000		7051,92	100,000

Das Silbersalz besteht aus:

	I.	II.			
C	56,109	55,982	72 =	5503,32	56,559
H	8,651	8,549	132 =	823,64	8,465
O	5,462	5,697	5 =	500,00	5,138
Ag O	29,772	29,772	2 =	2903,22	29,838
	100,000	100,000		9730,18	100,000

Das Bleisalz enthält 29 p. c. Bleioxyd; das Barytsalz 21,9 p. c. Baryt; das Natronsalz 10,55 p. c. Natron; der Aether besteht aus:

	I.	II.				
C	78,200	77,771	77,32	76 =	5809,06	78,42
H	12,127	12,219	12,29	144 =	898,52	12,13
O	9,673	10,010	10,39	7 =	700,00	9,45
	100,000	100,000	100,00		7407,58	100,00.

Die Bildung der Elaidinsäure bleibt auch hiernach noch immer uner-

klärt. Nur die Oelsäure der fetten, schmierigen Oele allein ist es, welche durch Behandlung mit salpetriger Säure in Elaidinsäure verwandelt wird, reine Margarinsäure erleidet durch dieselbe keine Veränderung. Dass die Bildung der Elaidinsäure aus Oelsäure eine so einfache sei, wie LAURENT angiebt, dass nämlich die Oelsäure durch blosses Aufnehmen von Sauerstoff sich in Elaidinsäure verwandle, ist durch VARRENTRAPP als unrichtig erwiesen.

Dass ölsaures Aethyloxyd durch Behandlung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd in elaidinsaures Aethyloxyd verwandelt wird, beweist nichts, und dass nur elaidinsaures Aethyloxyd gebildet, durch Aufnahme von Sauerstoff auf Kosten der salpetrigen Säure, ist bestimmt unrichtig, denn behandelt man ölsaures Aethyloxyd mit salpetersaurem Quecksilberoxyd während 24 Stunden, und zersetzt dasselbe, nachdem man es von dem Quecksilbersalze durch wiederholtes Schütteln mit reinem Wasser befreit hat, durch eine Auflösung von Aetzkali in Weingeist, und dann die alkoholische Lösung durch verdünnte Salzsäure, so erhält man zwar nach dem Erkalten eine feste Säure, deren Krystallform mit der der Elaidinsäure genau übereinstimmt, allein die ausgeschiedene Säure ist nicht weiss, sondern sie ist durch denselben rothen Körper gefärbt, welcher ein beständiger Begleiter des Elaidins und der Elaidinsäure ist. *(Ann. der Pharm. XXXV. S.* 174—188.)

Ueber die Darstellung des unterschwefligsauren Natrons. Von C. F. CAPAUN.

Es gelingt oft nicht, das unterschwefligsaure Natron in guten Krystallen zu bekommen. Die Ursachen des öftern Misslingens bei den Bereitungsarten sind entweder der Umstand, dass die Auflösung rasch in schwefligsaures und dann in schwefelsaures Natron übergeht, oder dass die Anwesenheit von Schwefelnatrium die Krystallisation ganz verhindert oder verzögert und die endlich erhaltenen Krystalle von eingeschlossenen Schwefelnatrium, welches durch Waschen nicht entfernt werden kann, gelb erscheinen. Die Oxydirung des unterschwefligsauren Natrons kann auf zweierlei Weise geschehen, entweder durch Abscheidung von Schwefel oder durch Aufnahme von Sauerstoff. Ersteres geschieht in geschlossenen, letzteres in offenen Gefässen.

Die in den Lehrbüchern angegebenen Vorschriften zur Bereitung des unterschwefligsauren Natrons sind folgende:

1. Durch eine Auflösung von kohlensaurem oder ätzendem Natron wird so lange schwefelsaures Gas geleitet, als dieses absorbirt wird. Die erhaltene schwefligsaure Natronlösung wird alsdann mit Schwefel digerirt, filtrirt,

zur Syrupsdicke verdampft und krystallisiren gelassen. Bei dieser Methode ist die möglichste Abhaltung der atmosphärischen Luft sehr nothwendig.

2. In eine Auflösung von Schwefelnatrium soll so lange schweflige Säure geleitet werden, bis die Farbe verschwunden ist. Die von dem ausgeschiedenen Schwefel getrennte Flüssigkeit soll dann zur Syrupsdicke verdampft und zur Krystallisation hingesetzt werden. Diese Methode würde der erstern, da man das längere Digeriren mit Schwefel nicht nöthig hat und deshalb schneller das Präparat fertigen kann, vorzuziehen sein, wenn nicht ebenfalls die beim Abdampfen fortwährende Schwefelausscheidung sehr bald eine höhere Oxydationsstufe bedingte.

3. Eine concentrirte Auflösung von Schwefelnatrium in Wasser oder Alkohol soll der Luft ausgesetzt werden, wodurch unterschwefligsaures Natron gebildet wird und auskrystallisirt.

Ohne Zweifel wäre diese Methode, besonders die mit Alkohol, die empfehlenswertheste, wenn nicht die Oxydation des Schwefelnatriums eine zu lange Zeit erforderte. Es wurde eine wässrige Auflösung vier Wochen der Luft ausgesetzt, ohne eine Entfärbung der Krystallisation von unterschwefligsauren Natron bemerkt zu haben. Eine alkoholische Auflösung erforderte allerdings eben so lange Zeit, um eine bedeutende Entfärbung erkennen zu lassen; allein durch die Unauflöslichkeit des unterschwefligsauren Natrons in Alkohol wird wenigstens eine Krystallisation in dem Maasse bedingt, wie die Oxydation vor sich schreitet. Hierbei aber ist der Umstand unangenehm, dass die Krystalle gewöhnlich von eingeschlossenem Schwefelnatrium gefärbt sind und selbst durch anhaltendes Waschen mit Alkohol nicht vollkommen weiss erhalten werden können.

Um nun diese Uebelstände, nämlich vorzugsweise die höhere Oxydirung des unterschwefligsauren Salzes, wenn das Präparat auf die eine Weise, und das Gefärbtsein der Krystalle, wenn es auf die andre Weise bereitet wird, zu vermindern, zugleich aber auch den Vortheil zu haben, in der kürzesten Zeit eine bedeutende Menge des Salzes darstellen zu können, modificirte der Verf. die angegebenen Bereitungsarten auf die folgende Weise, wodurch er ein Präparat erhielt, welches nichts zu wünschen übrig lässt.

Eine verdünnte Aetznatronlösung kocht man mit Schwefel, so lange sich solcher noch darin auflöst. Die von dem nicht aufgelösten Schwefel klar abgegossene Flüssigkeit wird zum Abkühlen bei Seite gesetzt und alsdann in dieselbe ein Strom von schwefligsaurem Gas geleitet, bis eine von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Probe noch eine weingelbe Farbe hat, also noch etwas unzersetztes Schwefelnatrium enthält, keineswegs aber farblos erscheint. Die Flüssigkeit wird jetzt filtrirt und in einer Porcellanschale bei raschem Feuer zur Syrupsconsistenz verdampft. Obgleich

während des Verdampfens die atmosphärische Luft nicht abgeschlossen ist, so ist doch nicht zu befürchten, dass das unterschwefligsaure Natron sich höher oxydiren werde, weil der Sauerstoff der Atmosphäre seine oxydirende Wirkung erst auf das Schwefelnatrium geltend machen muss, bevor er jenes in einen höhern Oxydationszustand versetzen kann. Die zur Syrupsconsistenz abgedampfte Flüssigkeit wird, wenn es nöthig ist, filtrirt, nach dem Erkalten mit ihrem halben Volumen Alkohol vermischt und gut umgeschüttelt. Nach einigen Minuten theilt sich die Flüssigkeit in zwei Theile; die alkoholische nimmt die obere Hälfte ein und ist goldgelb gefärbt, während die untere wässrige wasserhell ist. Der Alkohol hat also alles Schwefelnatrium aufgenommen, während das unterschwefligsaure Natron im Wasser aufgelöst geblieben ist. Nun wird das Gefäss ruhig bei Seite gesetzt, damit das unterschwefligsaure Natron unter der Decke der alkoholischen Schwefelnatriumlösung in Krystallen anschiessen könne, welches nach etwa 12 Stunden erfolgt. Um die Krystalle gut sammeln zu können, nimmt man zum Mischen der Auflösung mit Alkohol eine Phiole oder ein anderes passendes Gefäss mit weiter Oeffnung. Die erhaltenen Krystalle sind, wenn nicht zu kleine Quantitäten verarbeitet worden, von bedeutender Grösse, dabei ohne alle gelbliche Färbung, und lassen, wenn sie in Wasser gelöst und mit Säure versetzt werden, unter Entwickelung von schwefliger Säure eine bedeutende Menge Schwefel fallen. (*J. f. pr. Chem. XXI p.* 310–313).

Ueber Chloroxaläther, Chloroxamethan und Chloroxalweinsäure, von Malaguti.

Bekanntlich war es dem Verf. früher nicht gelungen, dem Aether durch Chlor allen Wasserstoff zu entziehen; sein Chloräther (C. 1839. S. 575) ist nur $= C_4 H_4 Cl_6 O$; man erinnert sich ferner, dass nach ihm der Oxaläther unter die durch Chlor nicht zersetzbaren Aetherarten gehört. Nun hat aber Regnault (C. 1840. S. 19) die Verbindung $C_4 Cl_{10} O$ wirklich dargestellt, und wenn es auch dem Verf. im Mai nicht gelang, im directen Sonnenlichte diese Verbindung zu erhalten, indem stets der Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_{12}$ entstand, so rührt dies doch wahrscheinlich nur von der zu starken Lichteinwirkung her (Regnault arbeitete im Herbste). Der Verf. nahm nun den Oxaläther wieder vor und es gelang ihm in der That, einen Chloroxaläther herzustellen, welcher Chlor statt des Wasserstoffs enthält $= C_4 Cl_{10} O + C_2 O_3$. Derselbe giebt mit flüssigem Ammoniak Oxamid mit Ammoniakgas aber ein dem Oxamethan entsprechendes Chloroxamethan $C_4 Cl_{10} O, C_2 O_3 + C_2 O_2, N_2 H_4$, welches durch die Einwir-

kung flüssigen Ammoniaks ein Ammoniaksalz liefert, aus dem sich eine der Oxalweinsäure (Aetheroxalsäure) analoge Chloroxalweinsäure (Chlorätheroxalsäure) $= C_4\ Cl_{10}\ O + 2\ C_2\ O_3 +$ aq. isoliren lässt. Eine jedenfalls interessante Reihe durch Substitution entstandener Verbindungen.

Chloroxaläther. Wenn man chemisch reinen Oxaläther in einer Retorte bei 100° und im directen Sonnenlichte mit einem Strome trocknen Chlorgases behandelt, so fängt nach 1—2 Stunden Salzsäureentwicklung an, und bei circa 250 Gr. Substanz wird die Masse nach 25—30 Stunden syrupsartig, und nach etwa 48 Stunden erscheinen Krystalle, welche sich bald so mehren, dass der Gasstrom unterbrochen wird. Man decantirt das Flüssige und behandelt es weiter, bis alles in die krystallinische Masse übergegangen ist. Diese presst man wiederholt zwischen Fliesspapier aus, bis dieses nicht mehr befleckt wird, zerreibt sie dann und wäscht sie auf einem Filter mit essigsaurem Holzäther, bis das Durchlaufende nicht mehr sauer reagirt. Der Filterinhalt wird dann rasch ausgepresst, und das Waschen und Pressen wiederholt, bis keine Spur sauren Geschmacks mehr übrig ist. — Durch die vielen Auspressungen ist indessen die Substanz wieder durch viele organische Filamente verunreinigt worden. Umschmelzen ist nicht anwendbar, da sich die Masse dabei z. Th. wieder zersetzt, sauer und übelriechend wird. Man muss also zu folgendem Kunstgriff seine Zuflucht nehmen: Man breitet 3—4 Decigr. der Substanz auf dem Rande einer Platinschale, möglichst weit vom Boden, aus, stellt die Schaale auf eine metallne Unterlage und fährt mit der Spirituslampe unter dem Rande herum. Die Substanz schmilzt schnell und läuft auf den Boden der Schaale herab, während die Verunreinigungen hängen bleiben. Die Zersetzungsprodukte, denn ohne Verlust geht es nicht ab, entweichen bei diesen kleinen Mengen vollständig als dicker Rauch und man hat auf dem Boden eine kleine krystallisirte Scheibe, welche man 48 St. im Wasser liegen lässt, auf einem Filter abwäscht und schnell im Vacuo trocknet.

Der reine Chloroxaläther bildet farb-, geruch- und geschmacklose, neutrale, durchsichtige, mit der Zeit milchweiss werdende vierseitige Blättchen, welche bei 144° unter theilweiser Zersetzung schmelzen, sich in Wasser nicht lösen, an feuchter Luft allmälig (unter Bildung von Salzsäure, Oxals. und einer chlorhaltigen Säure) sauer werden und zerfliessen, durch Alkohol, Holzgeist, Terpentinöl, Aceton, Kartoffelfuselöl sogleich, durch Aether und seine Verbindungen langsamer, durch essigsauren Holzäther endlich nur äusserst langsam zersetzt werden. Alkalien und Ammoniak wirken auf die später zu beschreibende Weise zersetzend. — Diese grosse Zersetzbarkeit durch Feuchtigkeit macht grosse Vorsicht bei der Analyse nöthig. — Der Chloroxaläther besteht aus:

C	14,65	14,97	14,83	6 =	458,622	14,92
H	0,17	0,06	0,07			
Cl	70,70	70,02	70,93	10 =	2213,250	72,06
O				4 =	400,000	13,02
					3071,872	100,00

Behandelt man Chloroxaläther mit kochender Kalilauge, so wird alle Oxalsäure und noch ausserdem 6 Cl abgeschieden. Es müsste also ein Körper C_4 Cl_4 O_4 (d. h. eine statt des Wasserstoffs Chlor enthaltende Aepfelsäure, bleiben, wenn das abgeschiedene Chlor durch Sauerstoff ersetzt worden ist. Bei einem Versuche mit Natronlauge behandelte man die alkalische Lösung mit Kohlensäure, verdampfte bei 100° zur Trockne, löste den Rückstand wieder in Alkohol, verdampfte wieder u. s. f., bis man eine von Oxalsäure und Salzsäure freie Substanz erhielt, was übrigens nur mit der am Rande der Schale abgesetzten Substanz möglich war. Man erhielt so ein blättriges, deliquescirendes, bitter schmeckendes, durch Silbersalze nicht fällbares Salz, welches beim Glühen einen Rückstand von Chlornatrium gab. Einige Analysen schienen die Annahme, dass es das Natronsalz der Säure C_4 Cl_4 O_4 sei, völlig zu bestätigen. — Die Produkte der allmähligen Zersetzung des Chloroxaläthers in feuchter Luft scheinen ganz dieselben zu sein.

Uebergiesst man pulverisirten Chloroxaläther mit flüssigem Aetzammoniak, so wird Alles aus dem Gefässe geschleudert; man muss daher den erstern in kleinen Mengen in das letztere werfen. Unter Zischen entwickelt sich jedesmal ein weisser Dampf und eine weisse Substanz fällt zu Boden. In der Flüssigkeit ist Salmiak, etwas Oxalsäure und Spuren eines andern, aber vom Salmiak nicht gut zu trennenden chlorhaltigen Ammoniaksalzes enthalten. Die weisse abgeschiedene Substanz enthielt 27,35 p. c. C, war neutral, geschmacklos, in absolutem Alkohol gar nicht, in kaltem Wasser kaum löslich, entwickelte mit kochender Kalilauge Ammoniak, während sich oxals. Kali bildete, kurz sie war Oxamid.

Wenn man dagegen Chloroxaläther in einer Retorte mit trocknem Ammoniakgase behandelt, so entwickeln sich weisse Dämpfe, die sich an den Wänden zu Flocken condensiren, und ein übelriechender Rauch. Nach Beendigung der Operation ist der grösste Theil des Retortenhalses mit kleinen glänzenden Blättchen erfüllt, während an den Wänden des Bauches eine gelbliche, krystallinische Kruste hängt. Löst man Alles in kochendem Wasser, so setzen sich beim Erkalten prismatische Nadeln ab; die Mutterlauge enthält Salmiak und eine kleine Menge einer gelben, sich in harten, rundlichen Kügelchen absetzenden, mit Aetzkalk kein, mit Aetzkali aber viel Ammoniak

entwickelnden Substanz. — Die prismatischen Nadeln erscheinen nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein weiss, wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich, von süssem, später bitterem Geschmack, bei 134° C schmelzend, aber vorher schon z. Th. sublimirend, bei 200° kochend. Die Lösung dieser Substanz wird weder von salpeters. Silber, noch von Chlorcalcium gefällt. Bei längerem Kochen mit Kalilauge entwickelt die Substanz Ammoniak und man erhält oxals. Kali, Chlorkalium, und ein anderes, chlorhaltiges, aber Silbersalze nicht fällendes Salz (wahrscheinlich dasselbe, was auch durch unmittelbare Behandlung des Chloroxaläthers mit Kali erhalten wird). Diese Substanz ist Chloroxamethan, denn sie besteht aus:

C	17,15	16,80	16,60	8 = 611,496	16,86
H		0,71	0,77	4 = 24,958	0,68
Cl	60,64	60,94		10 = 2213,250	61,02
N	4,84			2 = 177,036	4,88
O				6 = 600,000	16,56
				3626,740	100,00

In flüssigem Aetzammoniak verschwindet das Chloroxamethan allmählig und man erhält eine von Oxalsäure und Salzsäure ganz freie Flüss., die im Vacuo abgedampft eine prismatisch-krystallinische Masse giebt. Diese Masse ist ein deliquescirendes, an der feuchten Luft gelblich werdendes, bitter schmeckendes, schwach sauer reagirendes, ohne Zersetzung schmelzbares, in Wasser und Alkohol lösliches Ammoniaksalz von folgender Zusammensetzung:

C	15,69	15,67	8 =	611,496	15,87
H	1,41	1,38	8 =	49,916	1,29
Cl	57,44		10 =	2213,250	57,46
N	4,42		2 =	177,036	4,59
O			8 =	800,000	20,79
				3851,698	100,00

Um aus diesem Salze die Chlorätheroxalsäure zu isoliren, versetzt man seine Lösung mit einem bestimmten Gewicht von kohlens. Natron, concentrirt im Sandbade auf $\frac{3}{4}$ und trocknet im Vacuo vollends ein; den Rückstand löst man in Wasser, welchem gerade die zu Sättigung des Natrons nöthige Menge Schwefelsäure zugesetzt ist, trocknet wieder ein, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und verdunstet die Lösung im Vacuo. — Man erhält so eine aus Nadeln bestehende, farblose, brennend schmeckende, die Haut ätzende, auf der Zunge einen weissen Fleck machende, in Alkohol, Aether und Wasser sehr lösliche, deliquescirende Masse, welche kohlensaure Salze unter Aufbrausen zersetzt und lösliche Salze bildet. Sie besteht aus:

C	16,23	16,28	8 =	611.496	16,81
H			2 =	12,480	0,34
Cl	60,05	60,35	10 =	2213,250	60,85
O			8 =	800,000	22,00
				3637,226	100,00

also $C_4\ Cl_{10}\ O,\ C_2\ O_3 + C_2\ O_{3,1},\ H_2\ O$.

Alkohol wirkt auf sehr complicirte Weise auf den Chloroxaläther; es entstehen 7 — 8 Produkte, deren relative Quantitäten nach der Stärke des Alkohols, der Temperatur, der Grösse der Masse u. s. w. variiren. Hier sollen nur die Hauptprodukte erwähnt werden. — Sobald Chloroxaläther mit Alkohol in Berührung kommt, bemerkt man ein leichtes Aufbrausen und Entwicklung von wenig Kohlenoxydgas, welches stets von etwas Salzsäure, zuweilen auch von Kohlensäure begleitet ist. Die Masse erhitzt sich dabei, der Chloroxaläther verschwindet und man erhält eine gelbliche Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser ein wenig gefärbtes Oel absetzt, übrigens Oxalsäure, Salzsäure und noch zwei chlorhaltige, nicht gut zu trennende Säuren enthält, von denen die eine wahrscheinlich Chloräthéroxalsäure ist. Jenes Oel wird stets von Oxaläther, einem secundären Produkte von Einwirkung der frei gewordenen Oxalsäure auf den Alkohol, begleitet und konnte von diesem nicht vollständig gereinigt werden. Das blos durch Waschen von Oxalsäure und Salzsäure befreite Oel ist gelblich, von weinartigem Geruch, süssem Geschmack, völlig neutral (an feuchter Luft jedoch sauer werdend); kocht bei 200°, ist aber dann schon gefärbt; hat ein spec. Gew. = 1,3485 bei 16°; löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es ertheilt dem Wasser bei längerer Berührung schwach saure Reaction, ohne dass dieses Oxalsäure oder Salzsäure enthält; in alkoholischen Lösungen verschwindet es; in der Hitze entstehen dabei Salzsäure und Oxalsäure, in der Kälte nicht, wohl aber lässt sich dann aus der Lösung auf die früher angegebene Art Chloräthéroxalsäure isoliren; flüssiges Aetzammoniak verwandelt das Oel in eine krystallinische, in Alkohol leicht lösliche Masse, welche sich ganz wie Chloroxamethan verhält und 60,77 p. c. Chlor gab. — Dieses Oel enthielt 62,59 Cl und 17,11 — 17,17 C. Der Verf. sieht es als wasserfreie Chloräthéroxalsäure an = $C_4\ Cl_{10}\ O + 2\ C_2\ O_3$, welche Formel 62,79 Cl, 17,34 C und 19,87 O verlangt. (*Ann. de Chim. et de Phys. LXXIV. Juill.* 1840. *p.* 299 — 325.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

28. Novbr. 1840. № 51.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Verhalten mehrer ätherischer Oele zu Jod, von Beschorner. — Analysen der Blätter von *Polygonum tinctorium* und Indiggehalt derselben, von O. Hervy und von Girardin und Preisser.

Kl. Mitth. Darstellung des *Hydrarg. oxydul. purum.*

Verhalten mehrer ätherischer Oele zu Jod, von Beschorner.

Aus einem Schriftchen des Verfassers: Verfälschungen ätherischer und fetter Oele u. s. w. Berlin 1840. 8., entnehmen wir die vergleichenden Angaben über das Verhalten reiner und mit Terpentinöl verfälschter Oele zu Jod.

Ol. Absinthii. Mit Jod entwickeln sich rothviolette Dämpfe und ein gelber Nebel, es erhitzt sich nur wenig und fulminirt nicht. Es bildet sich eine braune dickflüssige, nicht mehr bitter, sondern schwach säuerlich schmeckende Materie. Bei der geringsten Verunreinigung mit Terpentinöl fulminirt es stark.

Ol. Amygdalar. amarar. Strohgelb und in bester Qualität, färbte sich mit Jod rothbraun, ohne es aufzulösen oder sich zu verdicken. Terpentinöl möchte wohl nicht als Verunreinigung vorkommen; sollte es aber sein, so fulminirt das verunreinigte Bittermandelöl mit Jod, wenigstens würde es rothviolette Nebel ausstossen.

Ol. Anisi sem. In sehr kleiner Menge selbst destillirtes, auch sehr schönes, aus Leipzig bezogenes blieben mit Jod beinahe unverändert, erst nach einer halben Minute ungefähr fing das Jod an sich aufzulösen, und theilte dem noch weissen Oel um das Jod herum eine schöne braune Farbe mit, indem das Jod sich zu einer harten Kruste vereinigte und dem Gefässe fest anhing.

Ol. Anthos. Bei der Berührung mit Jod gelbrothe Dämpfe, deutliche Temperaturerhöhung, aber keine Fulmination. Ist es mit Terpentinöl verunreinigt, erfolgt sogleich Fulmination.

Ol. cortic. Aurant. Lebhaftes Auflösen des Jods und strahlenförmiges Ausströmen der Jodsolution mit braunrother Färbung. Keine Fulmination, keine Erhitzung. Bei mit Terpentinöl verunreinigtem tritt sogleich heftige Fulmination ein, mit violettem Dampf und ziemlich bedeutendem Geräusch.

Ol. flor. Aurantior. seu Neroli. Mit Jod heftig fulminirend, auch bildet es einen rothen Anflug um das Gemenge. Rückstände gelblich rothbraun, mit unangenehmem, stechend brenzlichem Geruche, dünnflüssig. Das Orangenblüthenöl, welches bei uns im Handel vorkommt, ist mit Orangenblüthengeruch geschwängertes Bergamottenöl, daher in seiner Wirkung auf Jod mit dem Bergamottenöl ganz gleich, und unterscheidet sich von diesem nur durch das geringere spec. Gewicht. Das mit Terpentinöl verunreinigte ist schwerer.

Ol. Bergamottae. Langsame, aber starke Fulmination auch bei einer Mischung von 5 Theilen Oel und 1 Theil Alkohol. Der sich entwickelnde Dampf ist sehr schön dunkelblau-violett, der Nebel gelb, nicht sehr bedeutend. Der Rückstand grünschwarz. Ist *Oleum Terebinth.* beigemischt, so erkennt man es durch den rothvioletten Dampf, den schwarzbraunen Rückstand und den brenzlichen Terpentinölgeruch. Alkoholgehalt wird durch Kalium erkannt.

Ol. Cajeputi. Lebhaft grün, schön klar und durchsichtig und von reinem Geruche aus Leipzig bezogen, bewirkte mit Jod zusammengebracht keine Fulmination, auch keine Erhitzung; von Seiten des Jods findet eine Ausstossung der dunkelbraunen zähen Jodsolution in das das Jod umgebende, noch ungefärbte und dünnflüssige Oel statt. Die Auflösung geht aber nur langsam vorwärts.

Die geringste Verunreinigung mit Terpentinöl giebt sich beim Zusammenbringen mit Jod durch violetten Dampf zu erkennen. Die Rückstände sind stets rothbraun. Dieses Verhalten zu Jod, der Siedepunkt unter 175°, so wie das grössere spec. Gewicht (als 0,978) sind sichere Kennzeichen der Verfälschung mit Terpentinöl.

Ol. Carvi. Nicht die mindeste Reaction mit Jod, einige Verdickung und braunrothe Färbung, Rückstand rothbraun mit Kümmelgeruch, Terpentinölgehalt giebt sich durch die Probe mit Jod und durch das geringere spec. Gew. (als 0,95) zu erkennen.

Ol. Caryophyll. Keine Fulmination, keine Erhitzung mit Jod. Braune Auflösung. Rückstand dunkelrothbraun mit Beibehaltung des Nelkengeruchs. Die Verunreinigung mit Alkohol, die bei diesem Oele sehr häufig vorkommt, weniger mit Terpentinöl, wird durch das geringere spec. Gew. (als 1,03) und durch Kalium erkannt, Terpentinöl durch Jod.

Ol. Cascarillae. Löst das Jod mit brauner Farbe auf und verdickt sich.

Ol. Cassiae Cinnamomi. Leichtes Auflösen des Jod mit braunrother Farbe und bedeutende Verdickung des Oels.

Ol. Chamomill. aethereum. Ein selbst bereitetes und ein 7 Jahr altes, vorschriftsmässig aufbewahrtes Oel mit Jod zusammengebracht, brachte ein Ausstossen ganz leichten weisslichen, kaum bemerkbaren Nebels hervor. Das Oel verdickte sich zur Extractconsistenz, und löste sich später als erhärtete Masse von dem Gefässe leicht ab, ohne irgend einen Fleck zu hinterlassen. Zusatz von *Ol. Citri* ist durch Jod auf die von ZELLER angegebene Art zu entdecken.

Ol. Citri. Obgleich dieses Oel bei der Fulmination ebenfalls wie *Ol. Terebinth.* violettfarbene Dämpfe und einen gelben Nebel ausstösst, so ist doch der Grad der Vehemenz bedeutend verschieden, indem *Ol. Citri* nur gemächlich und mit wenig oder gar keinem Geräusch fulminirt; auch unterscheiden sie sich durch die Rückstände, indem der von *Ol. Citri* gelblich rothbraun, der von *Ol. Terebinth.* rothbraun erscheint; das beste Unterscheidungszeichen ist aber hier das specifische Gewicht, indem das Citronenöl bedeutend leichter als das Terpentinöl ist.

Ol. sem. Cynae. Frisch bereitetes, auch älteres auf Jod gegossen, färbte sich schnell rothbraun und verharzte sich. Der Rückstand braun und von Honigconsitzenz.

Ol. Foenicul. Beim Zusammenbringen mit Jod hellgelblicher, ganz schwacher Nebel und etwas stärkere Verdickung als bei *Ol. Carvi.*

Ol. Junip. baccar. Bei frischem Oel sogleich starke Verpuffung und Erhitzung unter Entwickelung violetter Dämpfe und gelblichen Nebels, das Gemenge weit aus einander treibend, und um dieses herum einen rothen leicht auflöslichen Anflug bildend. Der Rückstand ist gelblich grünschwarz, dünnflüssig, nach 24 Stunden aber lederartig. Bei dem mit Terpentinöl vermischten ist der Nebel röthlich und der Dampf rothviolett, auch giebt sich das Terpentinöl durch den Geruch des Rückstandes zu erkennen. Bei einem älteren, aber ächten Wacholderöl tritt die Fulmination und Erhitzung erst nach 15 – 20 Sekunden ein, aber eben so stark wie beim frisch bereiteten; ist es aber zu alt und zu sehr verharzt, so tritt die Fulmination gar nicht ein, und das Oel löst nur das Jod ganz langsam und mit brauner Färbung auf.

Ol. Lavandul. Mit Jod starkes Verpuffen und Erhitzen, selbst bei einer Verdünnung mit Alkohol zu gleichen Theilen, gelber Nebel, Rückstand verharzt, dunkelbraun. Die Fulmination erfolgt beim *Ol. Terebinth.* viel schneller und heftiger, und zwar so, dass beim Zusammenbringen des Jods mit dem Terpentinöl durch das Verpuffen das ätherische Oel auf eine grosse

Fläche verbreitet wird, dieses findet nicht so stark statt beim Zusammenbringen des Jods mit Lavendelöl, und sehr wenig beim Zusammenbringen des Jods mit Lavendelöl, welches mit Terpentinöl verunreinigt ist, welche Verunreinigung sich auch durch gelbbraunen Rückstand und den gelbrothen Nebel unterscheidet. Das reine Lavendelöl hinterlässt nach der Fulmination um den Rückstand einen goldgelben Hof, während das unreine einen rothbraunen Hof hinterlässt.

Ol. Macidis. Beim Zusammenbringen mit Jod heftig fulminirend und einen punktirten grünlich violettbraunen, später ganz zähe werdenden Rückstand hinterlassend, welcher einige Zeit nachher noch raucht und, in mehr Oel aufgelöst, eine schmutzig gelbgrüne Auflösung giebt. Bei Verunreinigung mit Terpentinöl ebenfalls stark fulminirend; man wird aber, selbst bei der geringsten Verunreinigung, den brenzlichen Terpentinölgeruch des Rückstandes nicht verkennen. Verunreinigtes Oel mit Jod zusammengebracht, fulminirt mit solcher Heftigkeit, dass weit um das Oel herum das Gefäss mit einem rothbraunen Anflug bedeckt ist, den aber das Oel augenblicklich auflöst.

Ol. Menth. crisp. Mit Jod keine Fulmination, einige Verdickung, braunrothe Färbung, unveränderter Geruch des Oels.

Ol. Menth. pip. Keine Fulmination, keine Erhitzung, nur ganz ruhige Auflösung des Jods mit rothbrauner Farbe. Rückstand schwarzroth. Dieses gilt auch bei einem Oel, welches auf 2 Theile desselben einen Theil Alkohol enthält.

Ol. Millefolii. Entwickelt leichte rothe Dämpfe, und erwärmt sich ein wenig ohne Fulmination.

Ol. Origani cretici. Löst das Jod auf ohne Fulmination und Erhitzung. Rückstand dunkelbraun mit Beibehaltung des angenehmen Geruchs.

Ol. Petrae rectificat. et non rectificat. Sie werden von Jod schön carmoisinroth gefärbt und das unaufgelöste Jod in eine zähe gelbbraune Masse verwandelt. Ist es mit Terpentinöl verunreinigt, so fulminirt es mit Jod.

Ol. Petroselin. sem. löst Jod langsam auf.

Ol. Rosarum verum et (germanic. Zeller) färben sich mit Jod braun ohne Erhitzung und Fulmination.

Ol. Rutae. Mit Jod nicht die mindeste Fulmination, einige Verdickung und braunrothe Färbung. Unveränderter Geruch des Oels.

Ol. Sabinae. Bei frischem Oele nach kurzer, bei älterem nach längerer Zeit starke Fulmination und Erhitzung unter Entbindung violetter Dämpfe und gelber Nebel. Der Rückstand des ächten ist grünbraun, der des mit Terpentinöl vermischten mehr rothbraun. Die Fulmination des un-

reinen erfolgt sehr schnell und mit solcher Heftigkeit, dass sich um das Gemenge herum ein rothbrauner Anflug bildet. Der Dampf des unächten ist mehr blauviolett, der des ächten mehr rothviolett.

Ol. Serpylli. Allmäliges Auflösen des Jod mit dunkelbrauner Farbe und Bildung einer Syrup ähnlichen, nach *Oleum Thymi* riechenden Harzsubstanz.

Ol. Sinapeos. Frisches, selbst destillirtes, auch ein Jahr altes löste das Jod auf mit rothbrauner Farbe, ohne sich zu erhitzen und ohne Ausstossen von Dampf oder Nebel. Bei geringer Verunreinigung mit Terpentinöl Ausstossen rother Dämpfe, bei grösserer Verunreinigung heftige Fulmination.

Ol. Succin. rectif. et non rectificatum. Beide lösen das Jod erst nach längerer Zeit auf, mit braunrother Farbe, indem sie sich verdicken.

Ol Tanaceti. Mit Jod nicht die mindeste Fulmination, einige Verdickung und braunrothe Färbung, unveränderter Geruch des Oels, ein schöner, rothbrauner Rückstand.

Ol. Terebinth. Heftige, augenblickliche Fulmination, unter Entwickelung rothvioletter Dämpfe und eines gelbrothen, sich ziemlich ausbreitenden Nebels, auch findet Geräusch dabei statt, und es bildet sich ein rother Anflug um das Oel herum, wenn man Jod hineinschüttet. Der Rückstand ist rothbraun und riecht unangenehm brenzlich, mit welchem unangenehmen Geruch sich auch die das Oel umgebende Atmosphäre schwängert. Diesen unangenehmen brenzlichen Geruch riecht man aus allen Mischungen mit andern Oelen heraus, wenn diese mit Jod behandelt werden.

Ol. Thymi. Mit Jod gelbrothe Dämpfe. Deutliche Temperaturerhöhung, aber keine Fulmination. Rückstand rothbraun mit Thymiangeruch.

Ol. Valerianae. Sehr schönes, aus Leipzig bezogenes löste das Jod langsam auf, indem die Jodauflösung sich fadenförmig mit dem noch unveränderten Oel vermischt. Die Auflösung ist rothbraun. Der Rückstand bildet eine dem Syrup ähnliche Flüssigkeit.

Analysen der Blätter von *Polygonum tinctorium* und Indiggehalt derselben, von O. Hervy und von Girardin und Preisser.

Bekanntlich wird das *Polygonum tinctorium* neuerdings in Frankreich sehr als Indigsurrogat angebaut. Es ist dadurch die Aufmerksamkeit der Chemiker nicht blos in praktischer Hinsicht darauf gelenkt worden, und wir lassen hier zunächst die theoretischen Resultate zweier Arbeiten folgen, welche auf Veranlassung einer Preisfrage der *Société de Pharm.* entstanden und auch mit Preisen belohnt worden sind.

I. Die Arbeit von Osmin Hervy zerfällt in eine Analyse der frischen Blätter und Untersuchungen über den Zustand des Indigblaus in denselben; einen dritten Theil, vom Anbau, der Ernte, Behandlung u. s. w. des Polygonums handelnd, übergehen wir fast ganz.

A. Analyse der frischen Blätter. Man behandelte dieselben mit reinem Aether in einem Verdrängungsapparate, und nach einem Maceriren von einigen Minuten liess man die Flüssigkeit ab, um sie sogleich der Destillation zu unterwerfen. Die Aethertinctur hatte ein reines Blau, welches aber nur wenig Intensität besass. Sie gab als erstes Produkt ihrer Abdampfung kleine Indigblau-Krystalle von flohbrauner Farbe, welche man leicht abscheiden und durch Waschen mit etwas kaltem Aether rein erhalten kann.

Als die Destillation vor ihrer völligen Beendigung unterbrochen worden war, brachte man den Rückstand der Aethertinctur in einen andern Kolben, um leichter die eben erwähnten Krystalle abscheiden zu können. Man bemerkte, dass die Farbe der obenauf stehenden Flüssigkeit ganz dunkel geworden war, und statt der blauen eine schöne rothe Farbe angenommen hatte. Die Destillation wurde nunmehr beendigt und der Rückstand in ein wenig Alkohol aufgelöst, welcher einige braune Flocken abschied. Diese Auflösung gab nach dem Filtriren und Abdampfen bis zur Trockne ein rothes Harz No. 1.

Nach der ersten Behandlung der Blätter mit Aether wurde eine zweite, nachher eine dritte vorgenommen. Diese länger fortgesetzten Macerationen gaben gelblich-grüne Tincturen. Zu unterst in diesen Aethertincturen befand sich eine aus ihnen abgeschiedene wässrige und röthliche Flüssigkeit, No. 2. Die ätherischen Flüssigkeiten wurden zusammengegossen und liessen beim Destilliren ein Extract, No. 3.

Die mit Aether ausgezogenen Blätter hatten ihre grüne Farbe verloren. Sie besassen eine schöne gelbe Farbe. Bei der Behandlung mit Alkohol von 36° nahmen sie schnell eine gelbe Farbe an, welche in der ersten Zeit immer dunkler wurde. Nach 24stündigem Maceriren wurde der Alkohol abgegossen. Die Blätter traten bei nochmaligem Waschen mit Alkohol ihm nichts mehr ab. Die weingeistige Tinctur wurde abgedampft und hinterliess das gelblich-braune Produkt No. 4.

Nach diesen Bchandlungen waren die Blätter des Polygonum weiss, sie liessen sich aber so leicht zerreiben, dass sie bei dem geringsten Drucke zerfielen. Da kaltes Wasser ihnen ihr Wasser und ihre natürliche Biegsamkeit wieder zurückgab, ohne etwas davon aufzulösen, so behandelte man sie mit siedendem Wasser. Nach einem einstündigen Sieden war das Blatt durchaus in seiner Organisation nicht verändert. Die wässrige Flüssigkeit wurde

filtrirt, und man erhielt bei ihrem Abdampfen ein Extract, welches Gummi, Salze und die auch in No. 4 enthaltene Säure lieferte.

Alkalien zogen dann noch Pektin und Eiweiss aus. Die Asche bestand aus kohlensaurem, schwefels., salzs. und kieselsaurem Kali, kohlens. Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Kieselerde.

Rothes Harz, No. 1. Das rothe Harz des Polygonum besitzt eine schöne rothe Farbe, wenn es sich zwischen dem Auge und dem Lichte befindet. Im entgegengesetzten Falle scheint es dunkelroth zu sein. Es ist hart und brüchig und lässt sich leicht pulvern.

Bei dem Zutritte der Luft erhitzt wird es weich, schmilzt, bläht sich und verbrennt mit einer Flamme, wobei es als Rückstand eine voluminöse Kohle giebt, welche beim Glühen keine Asche zurücklässt. In einer unten zugeschmolzenen Röhre erhitzt, verbreitet es Dämpfe, welche das rothe Lackmuspapier bläuen. Bei der Destillation im luftleeren Raume gab es ein ammoniakhaltiges Oel und eine voluminöse Kohle.

Es besteht, wie der Indigo, aus Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff. Dieser letztere Körper scheint selbst in einem Verhältnisse sich darin zu befinden, das wenig von dem verschieden ist, worin er in dem Indigblau existirt.

Das rothe Harz des Polygonum ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Essigsäure, Kali und Ammoniak lösen es in geringer Menge auf. Chlorwasserstoffsäure schwärzt es, ohne es aufzulösen. Conc. Schwefelsäure löst es auf und nimmt eine gelbe Farbe an. Wasserfreie Schwefelsäure macht anfangs seine rothe Farbe dunkel, und diese rothe Farbe bleibt, wenn man mit Wasser verdünnt. Dieses Phänomen hat viele Aehnlichkeit mit der Reaction der wasserfreien Schwefelsäure auf den Indigo.

Bei der Behandlung mit siedender Salpetersäure ist die Reaction lebhaft, es entwickeln sich reichliche rothbraune Dämpfe, das rothe Harz löst sich auf, die Flüssigkeit nimmt eine röthlich-gelbe Farbe an und eine wachsartige Substanz steigt auf die Oberfläche. Wenn sich keine rothbraunen Dämpfe mehr bilden, so theilt sich die saure Flüssigkeit nach dem Abdampfen und Auflösen in siedendem Wasser in zwei Theile: Die wässrige Auflösung ist sauer gegen Reagentien und äusserst bitter. Sie krystallisirt bei gehörigem Abdampfen in gelben Nadeln, und bildet mit dem Kali ein gelbes krystallisirbares, in Wasser nicht sehr lösliches, in der Hitze detonirendes Salz, also Kohlenstickstoffsäure. Das gelbe Harz besitzt eine orangegelbe Farbe, ist hart, zerreiblich und in Wasser unlöslich. In warmem Wasser wird sie weich und gegen 80° flüssig. Sie ist sauer und löst sich sehr gut in Aetzalkalien auf. Sie ist in Alkohol löslich, und in ihrer Auflösung erzeugt das Wasser einen Niederschlag. Kurz, sie zeigt dieselben Eigenschaften wie die

harzige Substanz, welche den Rückstand der Zersetzung des Indigblaues durch Salpetersäure bildet.

Die weingeistige Auflösung des rothen Harzes wird durch wasserhaltige Schwefelsäure gefällt. Kalkwasser, Barytwasser, basisches essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd fällen sie roth. Zinnchlorür fällt sie dunkelroth. Alaun bildet in ihrer Auflösung einen schönen rothen Lack, welcher der Wirkung des kohlensauren Natrons widersteht. Man konnte sie auf Wolle und Seide fixiren, wenn dieselben gehörig alaunt waren.

Das rothe Harz kann aus den trocknen Blättern des *Polygonum tinctorium* eben so wenig als das Indigblau durch Auflösungsmittel abgeschieden werden. Aether, Alkohol und Wasser lösen alsdann weder Indigblau, noch rothes Harz auf. Die Macerationen, Aufgüsse und Decocte färben sich mit diesen Vehikeln gelb. Nur durch die Behandlung der trocknen Blätter durch die Küpe, d. h. durch ein Gemisch von Wasser, schwefelsaurem Eisenoxydul und Kalk, gelang es, aus dem durch dieses Verfahren erhaltenen Indigo das rothe Harz auszuziehen.

Flüssigkeit, No. 2. Sie verhielt sich gegen das Reactionspapier neutral, enthielt lösliche Salze, Chlorkalium und schwefelsaures Kali. Vorzüglich aber zog sie die Aufmerksamkeit durch ihre Eigenschaft an, durch Säuren eine grünliche Farbe anzunehmen und durch concentrirte Schwefelsäure in grünen Flocken gefällt zu werden. Alkalien verwandelten ihre grüne Farbe in die rosenrothe, und die Aetzalkalien entwickelten Ammoniak daraus.

Diese Substanz (Chevreuls grüne Substanz) ist, so wie man sie aus dem Polygonum erhält, rosenroth, nicht sehr löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Alkalien lösen sie auf und entwickeln daraus Ammoniak. Verdünnte Säuren lösen sie auf, wobei sie dieselbe grün färben. Concentrirte Säuren färben sie grün, ohne sie aufzulösen, und fällen ihre concentrirte wässrige Auflösung in grünen Flocken. Die grünen Flocken sind weit weniger in Wasser löslich als die Substanz im rosenrothen Zustande, und die Alkalien geben, indem sie dieselben rosenroth färben, ihnen ihre Auflöslichkeit wieder.

Wenn man die frischen Blätter von Polygonum zerstösst und den Brei mit kaltem Wasser behandelt, so erhält man eine wässrige Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren röthlich ist und die grüne Substanz enthält. Durch Abdampfen erhält man ein Extract, welches dem Aether gelbe Substanz abtritt. Behandelt man dieses Extract nachher mit Alkohol von 40°, so erhält man die grüne Substanz fast in reinem Zustande. — Der Brei der frischen Blätter tritt an die Alkalien, wie an das Wasser, die grüne Substanz ab, die man abscheiden kann, wie die, welche kaltes Wasser dem Brei entzogen hat. Vilmorin, Sohn, hat sie durch Fällung mit Schwefelsäure aus den wässri-

gen und concentrirten Auszügen des Polygonum erhalten. Der Indigo wird gefällt und zugleich die grüne Substanz. Wäscht man den Niederschlag mit Wasser, so erhält man, sobald der Niederschlag sauer ist, eine grüne Flüssigkeit. Ist er aber neutral, so nimmt das Waschwasser eine schöne rosenrothe Farbe an.

Extract No. 3. Dieses enthält: eine Verbindung von Indigblau und rothem Harz, Chlorophyll, Eisenoxyd, Spuren von Kieselerde. Das blosse Waschen mit dem Aether, welcher die erste Aethertinctur gab, hatte nur $\frac{7}{12}$ des in dem Blatte enthaltenen Indigblaues aufgelöst. Die zurückbleibenden $\frac{5}{12}$ wurden durch längeres Maceriren in Aether aufgelöst, wodurch den Blättern das ganze Indigblau vollends entzogen wurde. In diesem Falle, wie während des Abdampfens der ersten Aethertinctur, setzte sich das Indigblau an den Wänden des Kolbens ab. Die Flüssigkeit färbte sich aber nicht roth. Das erhaltene Extract trat an siedenden Alkohol das rothe Harz und das Chlorophyll ab. Durch Chlorwasserstoffsäure entzog man ein wenig Eisen, und der Rückstand des Extractes bestand aus Indigblau und Spuren von Kieselerde.

Das Extract No. 4 löst sich sehr gut in Alkohol auf. Seine Auflösung, die gelb ist, wird weder durch Kali noch durch Ammoniak modificirt. Kalkwasser, Barytwasser und metallische Auflösungen erzeugen darin gelbe Niederschläge. Aether scheidet es in zwei Theile:

1) Gelbes Harz. Nach dem Abscheiden von dem weingeistigen Extracte durch Aether ist es neutral, besitzt eine gelbe Farbe, fühlt sich fettig an, befleckt aber das Papier nicht wie ein nicht flüchtiges Oel, sondern nach Art der Harze. Es ist geruchlos, hat einen bittern Geschmack, ist löslich in Aether und in concentrirtem Alkohol, unlöslich in Wasser, welches es aus seiner weingeistigen Auflösung als weisses Pulver fällt. Es ist fast unlöslich in Kali und Ammoniak, d. h. die Auflösungen dieser Alkalien färben sich etwas beim Zusammentreffen mit demselben. Chlor entfärbt das gelbe Harz. Verdünnte Salpetersäure entfärbt es allmählig. Schwefelsäure macht es grün. Durch die andern Säuren erleidet es keine Veränderung.

Dieses gelbe Harz scheint nur eine Umwandlung des grünen Chlorophylls zu sein. Diese Meinung ist hauptsächlich auf die Erfahrung gegründet, dass die Auflösung des Chlorophylls in Aether, welche sogleich nach dem Bereiten grün ist, nach einigen Stunden gelb wird. Die Auflösung des Chlorophylls in Terpentinöl besitzt ferner beim Auflösen eine sehr starke grüne Farbe, wird aber einige Augenblicke nachher gelb. Der Verf. hat auch die Bemerkung gemacht, dass das gelbe Chlorophyll wieder grünes werden kann, sowohl wenn man es in einer sehr dünnen Schicht auf eine Glasscheibe bringt, oder es auf Papier aufträgt.

2) Freie Säure. Diese Säure ist in Aether und Alkohol von 40° unlöslich, löslich in verdünntem Alkohol und in Wasser. Die etwas röthliche Flüssigkeit verhielt sich gegen die Reagentien sauer. Sie nahm durch alkalische Auflösungen eine gelbe Farbe an und gab durch Auflösungen von Erden und Metallen einen gelben Niederschlag. Diese Färbung der Flüssigkeiten und der Niederschläge rührte von der Anwesenheit einer geringen Menge von gelbem Chlorophyll her.

Die kohlensauren Salze der Asche rühren von dem Pektin und der Oxalsäure her.

B. Ueber die Art, wie das Indigblau* in den Blättern des *Polygonum tinctorium* enthalten ist.

Die Präexistenz einer Verbindung von Indigblau und Harz in den Blättern des Polygonum wird offenbar dadurch bewiesen, dass man sie aus den frischen Blättern vermittels des Aethers abscheiden kann.

Wenn man reinen Aether auf frische Blätter des Polygonum bringt, so erhält man eine Flüssigkeit von einem zarten Blau, die, in eine weite Schale gegossen, bei freiwilliger Verdunstung die natürliche Verbindung in Gestalt eines gelblichen, in Aether löslichen Rückstandes lässt, welcher die Eigenschaften der ursprünglichen Aethertinctur zeigt.

Wenn man, statt die Blätter mit Aether direct zu behandeln, sie mit Wasser behandelt und nachher die wässrige Flüssigkeit mit Aether schüttelt, so erhält man eine Auflösung in Aether, welche dieselben Eigenschaften wie die erste aus den Blättern bereitete Tinctur zeigt. Bei der freiwilligen Verdunstung lässt diese ätherische Flüssigkeit die natürliche Verbindung rein zurück; denn in diesem Falle kann sie keine Spuren von Chlorophyll enthalten, wie der directe Aetherauszug der Blätter. Auch zeigt sie unter dem Mikroskope auf das Genaueste reguläre Formen.

Die Aethertinctur der grünen Blätter des Polygonum besitzt eine zarte blaue Farbe, sie entfärbt sich nach einigen Stunden durch die Luft oder den Sauerstoff; allein erleidet sie keine Veränderung. Kohlensäure und organische Säuren äussern keine Wirkung auf sie. Unterwirft man sie aber der Reaction der Mineralsäuren oder der Mineralbasen, so zeigen sie sogleich andere merkwürdige Phänomene. So wird durch Salpetersäure die blaue Färbung sogleich intensiver. Die Säure wirkt in diesem Falle jedoch nicht dadurch, dass sie den Indigo oxydirt, sondern dadurch, dass sie die natürliche Verbindung zerstört. Denn wenn die anderen Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, mit der Aethertinctur zusammengebracht werden, so

---

* Die Menge reinen Indigblaus, welche dargestellt werden konnte, war nicht über $\frac{1}{4}$ p. c. der frischen Blätter.

zersetzen sie dieselbe, indem sie den blauen Indigo fällen. Indessen reagiren diese concentrirten Säuren auf das so zertheilte Indigblau, und auf das Blau folgt Grün, welches ins Rothe übergeht. Die Alkalien reagiren eben so wie die Säuren auf die Aethertinctur. So nimmt z. B. die Aethertinctur, mit Kali in Alkohol zusammengebracht, sogleich eine so dunkle Farbe an, dass die Flüssigkeit undurchsichtig scheint. Die anderen starken Alkalien, wie Natron und Ammoniak, verhalten sich eben so wie Kali. Die schwächeren Alkalien, wie die kohlensauren Alkalien, Kalk und Magnesia, reagiren auf die Aethertinctur wie die starken Basen, blos dass die Intensität im Verhältniss zu der geringen Stärke des Alkali's abnimmt.

Der wässrige Aufguss der frischen Blätter des Polygonum besitzt dieselben Eigenschaften wie die Aethertinctur. Nur sind in diesem Falle die Reactionen nicht so rein.

Ein blosses Waschen mit Aether reicht hin, um der Pflanze die natürliche Verbindung zu entziehen. Dieses Waschen giebt, wenn es mit Ausschluss der Luft vorgenommen wird, eine blau gefärbte Flüssigkeit, um so dunkler, je älter das Blatt ist.

Die bei abgehaltener Luft durch Alkalien oder Säuren zersetzten Aethertincturen lassen Indigo fallen, aber im Verhältniss zu ihrer Färbung, so dass eine aus sehr jungen Blättern bereitete und kaum gefärbte Flüssigkeit kaum einen Absatz giebt, während eine aus sehr alten Blättern bereitete weit mehr fallen lässt. Wir werden später sehen, dass eine mit erbleichten Blättern bereitete Tinctur ganz farblos ist und beim Ausschlusse der Luft durch die Reagentien kein Blau giebt.

Das Indigblau muss daher, wenn es niederfallen soll, sich im blauen Zustande befinden oder in denselben übergehen, und weil alle diese Flüssigkeiten, welche, wie wir sahen, verschiedene Niederschläge geben, so befindet sich das Indigblau in zwei Zuständen darin, und aus der Natur der Niederschläge erhellt, dass sie im Verhältniss der Entwickelung der Blätter, welche die Auszüge gegeben haben, blauen Indigo enthalten, so dass die zur Reife gelangten Blätter dasselbe fast ganz im blauen Zustande enthalten. Dies beobachtete auch Robiquet.

Wenn es indessen wahr ist, dass der Indigo sich im blauen Zustande im Polygonum befindet, wie soll man dann erklären, dass man frischen Blättern durch blosses Maceriren in Wasser gleichfalss allen Indigo entziehen kann, da doch bei einer im verschlossenen Gefäss mit einem nicht lufthaltigen Wasser vorgenommenen Maceration nur eine dunkelgelbe Färbung eintritt und ohne Zutritt der Luft durch die chemischen Agentien durchaus keine Färbung und kein Niederschlag erfolgt? Man muss aber wohl merken, dass nicht freier Indigo es ist, den man auflöst, sondern die natürliche Verbindung

des Indigblaues und des Harzes. Diese Verbindung löst sich in Wasser auf, wobei sie unter dem Einflusse der in dem Polygonum existirenden organischen Substanzen eine Desoxydation erleidet. Diese natürliche Verbindung, welche gewissermassen in Folge dieser Desoxydation inniger wird, erfordert, um die Trennung ihrer Bestandtheile zu bewirken, das Einwirken kräftiger Agentien und besonders der Säuren und Alkalien. Ferner muss die Wirkung der Luft dieser trennenden Kraft zu Hülfe kommen, um die Abscheidung des Farbestoffes völlig zu bewirken, und diese Fällung erfordert, um vollständig zu sein, viel Zeit. Dagegen erfolgt sie mit Aether augenblicklich, weil in di sem Falle der Farbestoff nichts aus der atmosphärischen Luft zu schöpfen braucht, aber auch, weil er in Auflösung damit nur das rothe Harz entzieht, während er in den wässrigen Macerationen von vielen anderen Substanzen begleitet ist.

Es scheint selbst, dass jene natürliche Verbindung des Indigblaues und Harzes ursprünglich farblos ist. Vilmorin, der Sohn, liess Polygonum an einem dunklen Orte wachsen. Da die von dem Stengel abgetrennten und dem Lichte ausgesetzten Stengel beim Trocknen blau wurden, so schloss Vilmorin daraus, dass der Indigo in den erbleichten Blättern enthalten sei, aber sich im weissen Zustande darin befinde. Man behandelte die erbleichten Blätter mit Aether. Die Flüssigkeit war beim Ausschlusse der Luft farblos, es zeigte sich keine Färbung, selbst unter dem Einflusse chemischer Agentien, welche den Indigo daraus abscheiden können. Wurde aber der Luft der Zutritt gestattet, so gaben dieselben Agentien die Anwesenheit des Indigblaues durch die Entwickelung der blauen Farbe in der ätherischen Auflösung zu erkennen.

Ganz überraschend und dem Polygonum eigenthümlich ist es, dass durch das blosse Trocknen der Farbestoff dergestalt maskirt wird, dass die bei anderen indigohaltigen Pflanzen angewandten Verfahrungsarten zum Ausziehen bei dieser Pflanze unzureichend sind. Daher ziehen Wasser, Alkohol und selbst Aether keinen Theil Indigblau aus. Bei welcher Temperatur man auch diese verschiedenen Vehikel anwendet, auch die Gährung ist ohne Wirkung. Man kann sogar seine Zuflucht zu den stärkeren Agentien nehmen, ohne dass der Farbestoff sich mehr demaskirt. Daher entzieht die Schwefelsäure, welche eine so grosse Verwandtschaft zum Indigo besitzt, den getrockneten, gepulverten und von jeder löslichen Substanz durch wässrige und alkalische Decocte befreiten Blättern des Polygonum keinen Theil davon. Jedoch besteht der Farbestoff, welchen man für zerstört halten könnte, selbst nach der kräftigen Reaction der Schwefelsäure, immer noch darin. Davon kann man sich durch die Küpe überzeugen, d. h. indem man das auf diese Weise ausgezogene Pulver mit einem gehörig durch Wasser verdünnten Gemenge von schwefels.

Eisenoxydul und Kalk bei einer Temperatur von 30—40° macerirt. Nach einem gehörig langen Maceriren bedeckt sich die Oberfläche mit blauen Blumen, und beim Umrühren nimmt der sich bildende Schaum eine blaue Farbe an. Wird die Flüssigkeit filtrirt und mit Kohlensäure gesättigt, so scheidet sich Indigo, mit kohlensaurem Kalke gemengt, ab, welchen letztern man durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure entfernen kann.

Diese Resultate beweisen ganz bestimmt, dass der Farbestoff beim blossen Trocknen der Blätter eine so innige Verbindung eingegangen ist, dass er verschiedenen Agentien einen fast unüberwindlichen Widerstand entgegen setzt. Aber ausserdem bieten sie einen neuen Beweis von der Präexistenz des Farbestoffes als Indigblau dar, weil das einzige Mittel, ihn den Auflösungsmitteln zugänglich zu machen, darin besteht, desoxydirende Körper anzuwenden. Man muss annehmen, dass der Farbestoff sich beim Trocknen mit der Pflanzenfaser verbindet und sie auf dieselbe Weise färbt, als wenn man ein Zeug in die Küpe taucht. Robiquet zeigte, dass der Saft der frischen Pflanze nach dem Auspressen und Filtriren nicht merklich Farbestoff enthält, dass aber, wenn man das auf dem Filter sich absetzende grüne Satzmehl mit Alkohol behandelt, welcher das Chlorophyll auflöst, man einen blauen Rückstand erhält, welcher das Indigblau eben so schwer abgiebt, wie ein Stück durch Indigo gefärbtes Zeug.

C. Ausziehung des Indigs. Die angegebenen Verfahrungsarten lassen sich auf drei zurückführen:

1) Das Verfahren der Colonien, welches Bérard sorgfältig beschrieben hat. Bei diesem werden die Blätter bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser eingetaucht und mit dem Abgiessen der Flüssigkeit wartet man, bis die Masse in Gährung überzugehen anfängt. Alsdann erscheint eine blaue Blume und Gasblasen zerbersten auf der Oberfläche. Schlagen und Zusetzen von Kalkwasser fällen den in der Flüssigkeit enthaltenen Indigo. 2) Das Verfahren von Baudrimont, welches darin besteht, dass man siedendes Wasser auf die Blätter des Polygonum giesst und nach 24stündigem Ausziehen den Indigo mit Schwefelsäure fällt. 3) Das Verfahren von Vilmorin, dem Sohne. Dieser schlug vor, das Polygonum durch die Küpe zu behandeln, d. h. durch schwefelsaures Eisenoxydul und Kalk. Wenn die trocknen Blätter durch Wasser ausgezogen und gepulvert sind, so wird nachher der Indigo leicht durch Schlagen aus der alkalischen Flüssigkeit gefällt. Der durch Vilmorin's Verfahren erhaltene Indigo ist von ausgezeichneter Schönheit und übertrifft alle anderen käuflichen Indigosorten. Es ist aber langwierig und kostspielig, und kann im Grossen vortheilhaft nicht angewendet werden.

Die nach den ersten beiden Verfahrungsarten erhaltenen Indigosorten haben den Fehler, dass sie ausserordentlich hart sind, welche Eigenschaft

vom Pektin herrührt, das sie in desto grösserer Menge enthalten, je höher die angewandte Temperatur war und je länger die Macerationen fortgesetzt wurden.

Das Verfahren der Gährung bietet noch andere Nachtheile dar. Es ist bekannt, dass in Indien die erfahrensten Arbeiter niemals den Punkt genau wissen, bei dem die Reaction aufhören muss, um allen Indigo zu erhalten.

Die Anwendung des siedenden Wassers verursacht bei dem Verfahren Baudrimont's einen beträchtlichen Verlust an Indigo. Wenn man Blätter des Polygonum in Wasser stufenweise von der gewöhnlichen Temperatur bis zu 60° C. macerirt und diese nachher bis auf 100° erhöht, so erhält man nach zwei Stunden eine allen Indigo enthaltende Flüssigkeit, und die aus der Flüssigkeit entfernten Blätter sind ganz farblos. Ganz verschieden ist das Resultat, wenn man Blätter in Wasser von 80°, 90° oder 100° taucht. Ist die Menge des Wassers gross genug, so dass es durch die Blätter keine grosse Veränderung der Temperatur erleidet, so löst die Flüssigkeit auch nicht Spuren von Indigo auf; er bleibt in den Blättern, denn diese sind, wenn sie nach einer solchen Behandlung getrocknet werden, von schwarzblauer Farbe und treten bei der Behandlung nach Vilmorin's Verfahren ihren Indigo ab. Ist aber die Masse der Blätter ziemlich beträchtlich, so dass die Temperatur des Wassers dadurch erniedrigt wird, so enthält die Flüssigkeit nach der Behandlung mehr oder weniger Farbestoff, und die getrockneten Blätter zeigen ein Gemenge von blauen und gelblichen Blättern. Man darf daher die Blätter keiner Temperatur über 70° unterwerfen, und wenn man im Anfange eine höhere Temperatur anwendet, so geschieht dies immer auf Kosten einer Menge Farbestoff, welcher in den Blättern fixirt zurückbleibt, und diese Menge steht mit der Masse von Flüssigkeit im Verhältnisse, welche die Blätter durchdringt, ehe sie eine Wärme von 70° angenommen hat. Wenn man aber die Temperatur allmählig steigert, so kann man ohne Nachtheil bis 100° erhitzen. Alsdann löst sich der ganze Farbestoff auf, und hat er sich einmal aufgelöst, so kann man ihn durch die angegebenen Mittel fällen.

Obwohl das Indigblau, sobald es sich aufgelöst hat, in Auflösung bleibt, so ist es doch von Wichtigkeit, die Temperatur nicht über 80° C. zu steigern und die Macerationen nicht über zwei Stunden fortzusetzen; denn alsdann äussert sich die auflösende Kraft auf die anderen löslichen Stoffe der Pflanze dergestalt, dass die stärkeren Flüssigkeiten einen nicht so guten Indigo, und noch dazu mit grösserer Schwierigkeit, niederfallen lassen.

Der Verf. empfiehlt nun folgendes Verfahren:

In einen Kessel mit doppeltem Boden bringt man 50 Litres filtrirtes Wasser und steigert seine Temperatur bis 60°. Alsdann werden 5 Kilogr. frischer Blätter des Polygonum zugesetzt, welche durch eine Weidenflechte

unter dem Wasser erhalten werden. Man deckt darauf den Kessel zu und setzt das Erhitzen bis auf 80° fort. Darauf wird das Feuer entfernt, damit die Temperatur nicht mehr steige, und nach Verlauf von zwei Stunden, von dem Zeitpunkte an gerechnet, wo die Blätter in den Kessel gebracht wurden, giesst man die Flüssigkeit ab, welche eine grünlich-gelbe Farbe hatte, die beim Zutritt der Luft in ein prächtiges Blau überging. Alsdann werden in die abgelassene Flüssigkeit auf das Pfund der angewandten Blätter 4 Gr. zu Pulver zerfallener gelöschter Kalk gebracht und die Flüssigkeit umgerührt. Bei Behandlung von 10 Kilogr. Blätter ist nach einigen Stunden Umrühren die Fällung vollständig erfolgt. Man lässt den Niederschlag sich völlig absetzen und giesst die über demselben stehende röthliche Flüssigkeit ab. Der Niederschlag besteht nicht aus reinem Indigblau; er enthält auch pektischsauren Kalk, rothes Harz und grössere oder geringere Mengen von anderen Stoffen des Polygonum. Er enthält aber wenig pektischsauren Kalk, denn die Behandlung mit Wasser, welche lange genug fortgesetzt wurde, um den ganzen Farbestoff aufzulösen, dauert doch nicht lange genug, um vieles Pektin auflösen zu können. Dieser als Teig erhaltene Indigo wird mit durch Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser gewaschen, welches den Kalk auflöst. Den Säureüberschuss entfernt man durch zweimaliges Waschen mit W., und man erhält bei einem schnellen und leichten Trocknen den Indigo.

Bei einer gehörig geleiteten Operation, wenn man die Flüssigkeit vermittels eines unten angebrachten Hahnes ablässt und nachher die Blätter etwas zusammenpresst, indem man auf die Flechten drückt, ist die Abscheidung des Indigo's sogleich vollständig und die Blätter treten an das von Neuem darauf gegossene Wasser nichts mehr ab. Werden sie alsdann getrocknet, so behalten sie ein gelbliches Weiss.

Die Ausbeute an rohem, 13—16 p. c. Asche enthaltenden Indig fand der Verf. an zu Paris gebauten frischen Blättern vor der Blüthe = 0,32 p. c., während der Blüthe 0,28 p. c., von der zweiten Lese 0,15 p. c. Blätter aus andern Gegenden gaben 4—5 p. c. (*Journ. de Pharm.* 1840. *Mai. p.* 290—344.) (Schluss folgt im nächsten Stücke.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung des *Hydrarg. oxydul. purum*, nach Duflos. Man vermischt 1 Th. Aetzkalilflüssigkeit mit 16 Th. alkoholisirtem Weingeist, lässt absetzen, giesst dann $\frac{11}{12}$ in ein passendes Präcipitirglas klar ab, trägt unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe salpetersaure Quecksilberoxydullösung bis zum schwachen Vorwalten der Säure ein, und giesst endlich das zurückbehaltene letzte Zwölftel von der alkalischen Lösg. zu. Man lässt absetzen, sammelt den N. in einem Filter, süsst ihn nach Abfluss des Weingeistes mit dest. W. gut aus und trocknet ihn zwischen Fliesspapier in gelinder

Wärme. Das trockne Pulver ist schwarz, besitzt aber einen kleinen Stich ins Grünlichbraune, ist in conc. Essig vollkommen löslich und giebt an verdünnte reine Salzs. nichts ab. *(Arch. d. Ph. XXIII. S.* 307 — 308.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Erklärung.

In der Anzeige der Schrift: *der Chemismus in der thierischen Organisation; von Hünefeld*, sagt die Verlagshandlung: „Zur Empfehlung dieser Schrift genügt die Bemerkung, dass sie von der Academie der Wissenschaften zu Göttingen mit dem ersten Preise gekrönt worden ist.“ — Wir halten es für unsere Pflicht daran zu erinnern, dass diese Preisfrage nicht von der hiesigen Societät der Wissenschaften, sondern von Seiten einer Privat-Stiftung aufgegeben war. Auch finden wir uns veranlasst, in Bezug auf die Motivirung unsers Urtheils bei der Zuerkennung des Preises, hier noch einmal auf das 93. Stück 1839 der Göttingischen gelehrten Anzeigen zu verweisen.

Bartling. Berthold. Wöhler.

Göttingen, den 13. Nov. 1840.

Bei Friedrich Fleischer in Leipzig ist neu erschienen:

Theorie und Praxis
der
pharmaceutisch-chemischen Arbeiten
von C. G. Quarizius.
In drei Bänden.
Erster Band.

Leipzig 1841. *Friedrich Fleischer.* $1\frac{3}{4}$ Thlr.

Bei dem steten Fortschreiten der chemischen Wissenschaften war ein Werk dieser Art, nach dem Vorgange des trefflichen Buchholz'schen Werkes, wohl Bedürfniss, und der Verfasser dürfte durch seine frühern literarischen Leistungen als dazu befähigt hinreichend anerkannt sein. Der 2te und 3te Band werden in den nächsten 6 Monaten erscheinen.

Berichtigung: Der kürzlich mitgetheilte Apparat zu Darstellung fester Kohlensäure rührt nicht von HARE, *wie aus Versehen angegeben, sondern von* JOHN JOHNSTON *her, was wir zu bemerken bitten.*

Die Red.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

5. Decbr. 1840. № 52.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Analysen der Blätter von *Polygonum tinctorium* und Indiggehalt derselben, von Hervy und von Girardin und Preisser (Schluss). — Aeth. Rautenöl, von Will. — Elemi- und Olibanumöl, nach Stenhouse. — Cascarill- und Kümmelöl, nach Völckel. — Aetherische Oele, von Gerhardt und Cahours. — Cohäsion einiger Flüssigkeiten, von Kopp.

Analysen der Blätter von *Polygonum tinctorium* und Indiggehalt derselben, von O. Hervy und von Girardin und Preisser.

(Schluss.)

II. Abhandlung von Girardin und Preissee. Diese zeichnet sich durch genaue quantitative Analysen der Blätter und des Indigs selbst, so wie dadurch von der vorigen aus, dass der Verf. annimmt, das Indigblau sei im weissen, löslichen Zustande in den frischen Blättern vorhanden. Im Uebrigen bestätigt sie viele, besonders praktische Resultate der vorigen, ist aber an wirklich praktischen Versuchen weit reicher. Die Ausziehungsmethode der Verf. ist sehr beachtenswerth.

Ausziehung des Indigs. Das Verfahren der Colonien ist sehr langwierig und mühsam auszuführen wegen des Schlagens. Es gab einen mit grünem Farbestoff sehr beladenen Indigo, welcher folglich ein grünlich-braunes Aussehen hatte.

Baudrimont's Verfahren besteht darin, dass man die Blätter mit siedendem Wasser bedeckt, sie 12 Stunden darin stehen lässt, die Flüssigkeit ablässt und zwei andere Aufgüsse nach einander macht, deren Flüssigkeiten zu dem Produkte des ersten Aufgusses gegossen werden; dass man alsdann in die Flüssigkeiten fast ein Hunderttheil von dem Gewicht der Blätter Schwefelsäure bringt, das Ganze 10 Minuten lang rührt und in einem Gefäss mit weiter Oberfläche ruhig stehen lässt. Die Flüssigkeit, welche sogleich auf ihrer Oberfläche ein sehr starkes blaues Häutchen zeigt, hat sich nach 24 Stunden völlig geklärt. Sie wird abgegossen und der Indigo wird auf

einem Filter gesammelt. Er wird hernach bei 50° getrocknet. Dieses Verfahren ist weit schneller und in jeder Hinsicht bequemer als das der Colonien. Der dadurch erhaltene Indigo enthält noch viel grüne Substanz, im Ganzen ist er aber nicht so unrein und an Aussehen ist er dem vorzuziehen, welcher durch Schlagen und besonders durch Kalkwasser ausgezogen wird, wenn man ihn, nachdem er in feuchtem Zustande auf einem Filter gesammelt worden ist, mehrere Male, wie wir es gethan haben, mit etwas alkalisirtem siedenden Wasser wäscht.

Die Verf. haben sich überzeugt, dass zwei Aufgüsse in Wasser von 30° hinreichen. Der dritte Aufguss entzieht den Blättern nichts mehr, denn behandelt man ihn besonders mit Schwefelsäure, so giebt er keine Spur von Indigo. Die beste Menge der anzuwendenden Säure ist $\frac{2}{3}$ p. c. von dem Gewicht der Blätter. Eine stärkere Menge Säure vermindert den Ertrag an Indigo.

Der durch Schwefelsäure ausgezogene Indigo besitzt im feuchten Zustande eine schöne blaue Farbe, beim Trocknen wird er braun, schwer und compact. Chlorwasserstoffsäure giebt ein weit vorzüglicheres Produkt, sowohl hinsichtlich der Farbe als der Leichtigkeit. Wenn man nach dem Zusetzen der Chlorwasserstoffsäure zu den Flüssigkeiten letztere sogleich durch dünne Leinwand gehen lässt, bleibt auf derselben eine mit grüner Substanz gemengte, sehr reichliche eiweissartige Substanz zurück, und die filtrirte Flüssigkeit, wenn sie nachher 10 Minuten geschüttelt oder selbst nur ruhig hingestellt wird, giebt einen Indigo von schöner blauer Farbe, welcher beim freiwilligen Trocknen eine sehr schöne Farbe behält, beim Reiben das kupferartige Aussehen annimmt und eine Leichtigkeit besitzt, welche sich mit der der geschätztesten bengalischen Sorten vergleichen lässt. Dieser Indigo braucht nicht gereinigt zu werden und kann sogleich in den Handel kommen.

Wenn man die Infusionen 12 Stunden und länger fortsetzt, so verliert man einen Theil des in den Blättern enthaltenen Indigo's. Der Indigo ist in den grünen Blättern des Polygonum im farblosen Zustande enthalten. Das auf diese Blätter gegossene warme Wasser scheidet ihn allmählig von den anderen ihn begleitenden Stoffen ab und löst ihn fast ganz auf. In weniger als 2 Stunden ist diese Wirkung erfolgt. Dauert das Zusammensein des Wassers und der Blätter länger, so absorbirt der aufgelöste farblose Indigo Sauerstoff aus der Luft, geht allmählig in den Zustand von blauem unlöslichen Indigo über und fällt dann auf den holzigen Theil der Blätter nieder, wo er sich sehr fest anhängt. Dies erhellt daraus, dass die Blätter nach dem zweiten Aufgusse blau gefärbt sind und dass die folgenden Aufgüsse ihnen diese Farbe nicht entziehen können. Das Waschen dagegen trägt vielmehr nur dazu bei, den Farbestoff auf dem Pflanzengewebe zu fixiren. Es

findet daher ein ziemlich beträchtlicher Verlust an blauem Farbestoff bei dem Verfahren durch 12stündiges Aufgiessen, wie es Baudrimont empfahl, statt.

Um diesem grossen Nachtheile abzuhelfen, darf man auf das Bereiten der Aufgüsse nur 2 Stunden verwenden, oder man muss die Blätter lange genug im Wasser lassen, damit, wie bei dem Verfahren der Colonien, die Gährung eintreten kann. Denn alsdann wird der Indigo, welcher im blauen Zustande auf die Blätter oder den Boden der Gefässe niederfiel, desoxydirt, wieder farblos und folglich löslich. Wenn man nach oder während dieser Gährung die Flüssigkeiten ablässt, so entzieht man allen Farbestoff, welchen nachher die Chlorwasserstoffsäure im blauen Zustande fällt.

Die Verf. empfehlen nun folgendes Verfahren: Man bringt die Blätter in ein langes und enges Fass, an dessen unterm Theile sich ein Hahn befindet. Man giesst ungefähr die dreifache Gewichtsmenge von den Blättern Wasser von 30° darauf, bedeckt diese mit einer Weidenflechte, damit sie ganz in der Flüssigkeit eingetaucht bleiben, und überlässt die Operation sich selbst, bis das Wasser eine grünliche Farbe erhalten hat und seine Oberfläche einen schönen irisirenden Schaum zeigt. Darauf wird die Flüssigkeit schnell abgelassen, wobei die Blätter allmählig zusammengepresst werden, und sogleich ein bis anderthalb Hunderttheile Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. Man lässt nach Verlauf von 2 Minuten die Flüssigkeit durch nicht sehr dichte Leinwand gehen, um die beiden Substanzen, die grüne und die eiweissstoffartige, welche in grünlichen Flocken mitten in der angesäuerten Flüssigkeit schwimmen, abzuscheiden. Man rührt die filtrirte Flüssigkeit ungefähr 10 — 15 Minuten zu verschiedenen Malen um, um den aufgelösten Indigo zu oxydiren und ihn endlich 24 Stunden lang der Ruhe zu überlassen. Der Indigo, welchen man auf dem Boden der Gefässe findet, wird auf ein Filter gebracht, mit siedendem, etwas alkalisirtem Wasser gewaschen und endlich bei 40 — 50° getrocknet. Er besitzt eine sehr schöne Farbe, ist ausserordentlich leicht und kann sogleich in den Handel kommen.

Der Ertrag ändert sich beträchtlich je nach der Natur des Bodens, auf dem das Polygonum angebaut wurde.

Zum Beispiel:

auf humusreichen Wiesen war der Ertrag	1,65
„ sehr gedüngtem Sandboden	1,12
„ gutem Gartenlande	0,79
„ nicht gedüngtem Sandboden	0,67
„ schwerem Thonboden	0,66

Man sieht, dass das Polygonum in dieser Beziehung sich wie die Indigopflanzen Indiens verhält, denn diese lieben besonders die Ufer der Flüsse und das angeschwemmte oder oft überschwemmte Land.

Die Blätter des Polygonum sind nicht in allen Zeitpunkten der Vegetation gleich reich an Indigo. Die Menge dieses Stoffes nimmt bis kurz vor der Blüthe immerfort zu. Nach diesem Zeitpunkte nimmt sie auf eine sehr auffallende Weise ab, und wenn die Körner reif sind, so geben die Blätter nur noch Chlorophyll oder grüne Substanz.

In jedem Zeitpunkte der Vegetation gaben die von den Blättern abgesonderten Stengel keine Spur von Indigo.

Die Art, wie der Indigo aus den Blättern des Polygonum ausgezogen wird, ist nicht gleichgültig. Man erhielt im Mittel:

bei dem Verfahren der Colonien	1,529 p. c.
bei dem Verfahren von Baudrimont	0,889
bei dem neuen Verfahren	0,508

Aber die chemische Analyse und Färbeversuche haben gezeigt, dass diese Indigosorten durchaus nicht denselben Grad von Reinheit besitzen, und dass von diesem Gesichtspunkte aus sie in umgekehrter Ordnung classificirt werden müssen, so dass in der That das Verfahren mit Chlorwasserstoffsäure, obwohl es weniger Indigo als die beiden anderen giebt, doch das vortheilhafteste ist.

Es ist nicht gleichgültig, ob man ganze oder zerstossene Blätter zu den Aufgüssen anwendet, welche daraus den Farbestoff ausziehen sollen; denn wenn sie zerstossen oder zerrieben sind, so geben sie merklich weniger Indigo, als wenn sie wohlbehalten und ganz sind.

Ueber das Färben mit den Blättern des Polygonum.

Da das Färben der Zeuge mit dem Indigo des Polygonum nichts Besonderes darbietet und dieser Indigo sich in den Küpen auf dieselbe Weise wie der indische Indigo verhält, so erwähnen die Verf. nur die verschiedenen Versuche, welche sie angestellt haben, um zu erfahren, ob die trocknen Blätter des Polygonum direct beim Färben dienen können.

Die sorgfältig in einem Trockenofen getrockneten Blätter geben keinen Indigo mehr, wenn man sie den verschiedenen, bei den frischen Blättern angewandten Verfahrungsarten des Ausziehens unterwirft. Dies kommt daher, dass beim Trocknen das farblose Indigblau der frischen Blätter sich in unlöslichen blauen Indigo umgewandelt hat, welcher mit dem Pflanzengewebe innig verbunden bleibt, wie ein unlöslicher Lack.

Die Verf. fanden, dass die trocknen Blätter des Polygonum, wenn sie mit Kalk, Kleien und Krapp in die warme Küpe gebracht, d. h. wie die Waidblätter behandelt werden, zwar blaue helle Farben geben, die aber nicht zu verachten sind, und dass sie in dieser Beziehung die Waidblätter übertreffen, welche beim Färben der Wolle in den sogenannten Waidküpen noch gebraucht werden.

Die Küpen wurden mit den Blättern des Polygonum auf folgende Weise angesetzt: In ein cylindrisches Gefäss von Eisenblech von 20 Litres Inhalt brachte man 15 Kilogr. Wasser, 500 Gran trockne Blätter des Polygonum, 40 Gr. elsasser Krapp, 28 Gr. gebrannten Kalk und 20 Gr. Kleien. Das Wasser war vor dem Zusetzen der Substanzen zum Sieden gebracht worden. Die Küpe wurde mehrere Male aufgerührt und nachher mit grober Leinwand bedeckt, welche durch ein Bret festgehalten wurde. Vermittels einiger unter das Blechgefäss gebrachten rothglühenden Kohlen wurde eine gelinde Temp. erhalten. Den folgenden Tag wurde die Küpe von Neuem umgerührt und erhitzt. Erst zwei Tage nach ihrer Bereitung konnte man damit färben. Ehe die Zeuge oder Garne eingetaucht wurden, brachte man sie auf die Temperatur von 35 — 55°. Kalt gab diese Küpe nur sehr schwache Farben, und wenn sie bis zum Sieden oder nahe daran erhitzt wurde, trat sie gleichfalls weniger Farbestoff ab, als innerhalb der angegebenen Temperaturbestimmungen.

Diese so mit 500 Gr. trockner Blätter angesetzte Küpe konnte kaum 2 Gr. Indigo enthalten, und doch erhielt man mit ihr, sogar nach 3 — 4 Minuten, ziemlich hübsche Nüancen von Hellblau. Diese Nüancen wurden dunkler, wenn die Zeuge länger in der Küpe gelassen wurden. Nach mehrmaligem Eintauchen, von dem jedes 12 Minuten dauerte, erhielt man ziemlich gesättigte Nüancen. Die Polygonumküpe erfordert beim Ansetzen eine gewisse Sorgfalt. Man muss sie besonders alle Tage erhitzen, oft umrühren und von Zeit zu Zeit eine geringe Menge gebrannten Kalk zusetzen.

Um das Färbevermögen der trocknen Blätter des Polygonum und des Waides vergleichsweise zu bestimmen, setzte man besonders zwei Küpen an mit gleichen Mengen dieser beiden Arten von Blättern, nämlich mit 500 Gr. und mit den anderen Ingredienzen in ähnlichen Verhältnissen, wie die oben angegebenen. Die beiden Küpen wurden auf dieselbe Weise behandelt. Sie wurden jeden Tag umgerührt und fast in gleichem Grade erhitzt. Die Blätter des Polygonum hatten nach drei Tagen eine völlige Gährung erlitten und waren in eine Art Brei verwandelt worden, der sich auf dem Boden der Küpe absetzte. Der Waid, welcher bei weitem mehr Pflanzenfaser enthält, hatte mitten in der Flüssigkeit eine voluminöse Masse gebildet. Das Färben mit diesen Küpen gab sehr verschiedene Resultate. Die Polygonumküpe gab hübsche hellblaue Nüancen, während die Waidküpe nur eine schmutziggelbe Farbe gab.

Vergleichende Analyse des bengalischen Indigo's und des Indigo's von *Polygonum tinctorium*.

1) Der feingepulverte Indigo wurde mit verdünnter Schwefelsäure in eine Porcellanschale gebracht und hierauf ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Die

Flüssigkeit des Polygonum, A, nahm eine sehr lebhafte orangerothe Farbe an. Das Sieden musste mit neuer Säure wiederholt werden, um aus dem Indigo alle löslichen Substanzen auszuziehen. Der bengalische Indigo, B, trat an das Wasser nur eine geringe gelbe Farbe ab.

Die Auflösung A enthielt den Indigleim von Berzelius und einen Farbestoff von lebhaft rother Farbe, der in Wasser löslich ist und in dem gewöhnlichen Indigo nicht vorkommt. Um diesen Farbestoff abzuscheiden, wurde die Flüssigkeit A in einer Platinschale bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher fast den ganzen rothen Farbestoff entzog. Der Leim wurde mit siedendem Alkohol zusammengebracht und die Auflösung bis zur Trockne abgedampft. Der gelbliche Rückstand besass alle dem Indigleim von Berzelius beigelegten Charaktere. Er war in Wasser löslich und durchaus nicht leimend, er verbrannte mit einer russigen Flamme und seine wässrige Auflösung wurde nach einigen Tagen unter Verbreitung eines stinkenden Geruches faul.

Die Auflösung B wurde in einer Platinschale bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt und die weingeistige Lösung abgedampft, um den Indigleim trocken zu erhalten.

Das Indigbraun ist in dem Indigo des Polygonum noch reichlicher vorhanden als in dem gewöhnlichen Indigo. Man erhielt es bei der Behandlung des durch angesäuertes Wasser ausgezogenen Indigo's mit Aetzkali. Sobald man etwas Wärme anwendet, bläht sich das Gemenge und wird schwarz. Die Flüssigkeit wird so dick, dass man sie nur mit Schwierigkeit filtriren kann, wofern sie nicht mit einer gewissen Menge Wasser verdünnt wird. Nach dem Filtriren hat sie eine dunkelbraune Farbe. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure setzt sie sehr reichliche Flocken von dunkelbrauner Farbe ab. Die von dem Indigo des Polygonum herrührenden Flocken waren voluminös und füllten das halbe Glas an, während die vom bengalischen Indigo in geringer Menge in der Flüssigkeit schwammen. Diese Flocken wurden von der geringen Menge beigemengten Indigblaues durch Auflösen in kohlensaurem Ammoniak, Abdampfen bis zur Trockne und Wiederauflösen in W. befreit. Die Flüssigkeiten, woraus das Indigbraun durch Schwefelsäure abgeschieden war, enthielten noch ein wenig Indigleim, den man durch Sättigen derselben mit kohlensaurem Kalk, Filtriren, Abdampfen bis zur Trockne und Wiederauflösen des Rückstandes in Alkohol abscheidet.

Um die Menge des rothen Harzes des Indigo's zu bestimmen, digerirt man den durch angesäuertes Wasser und Aetzkali nach einander ausgezogenen Indigo in Alkohol. In der Kälte färbt sich der Alkohol kaum. In Folge eines halbstündigen Siedens nimmt der Alkohol mit dem Indigo des Polygonum eine so dunkelrothe Farbe an, dass er undurchsichtig wird. Mit bengalischem

Indigo färbt sich der Alkohol weit weniger. Es sind ziemlich zahlreiche Behandlungen mit siedendem Alkohol nöthig, um dem Indigo seinen ganzen rothen Farbestoff zu entziehen. Die weingeistigen Flüssigkeiten setzen beim Erkalten etwas Indigblau ab. Durch Abdampfen bis zur Trockne nach dem Erkalten und Filtriren erhielten wir das rothe Harz in Schuppen von sehr dunkler rother Farbe. Es hält in diesem Zustande etwas Indigbraun zurück.

Der Indigo, dem nach den oben beschriebenen Verfahrungsarten der Indigleim, das Indigbraun und das Indigroth entzogen worden waren, enthält nur noch Indigblau und Salze oder unorganische Substanzen. Da man immer einen beträchtlichen Theil Indigblau verliert, wenn man es ganz rein abzuscheiden sucht, so wurde darauf Verzicht geleistet, die Menge dieses Stoffes direct zu bestimmen, und nur die Asche bestimmt.

Gewöhnlicher guter gefeuerter bengalischer Indigo.

Wasser	5,7
Indigleim	1,5
Indigbraun	4,6
rothes Harz	7,2
Mineralsubstanzen	19,6
Indigblau	61,4
	100,0

Indigo des *Polygonum tinctorium.*

Wasser	6,8
Indigleim	1,8
in Wasser löslicher rother Farbestoff	3,4
Indigbraun	8,5
rothes Harz	15,6
Mineralsubstanzen	14,8
Indigblau	49,1
	100,0

Analyse der Blätter des *Polygonum tinctorium.*

Die frischen Blätter wurden in einem Porcellanmörser zerstampft und mit destillirtem Wasser befeuchtet. Die grasgrüne Flüssigkeit röthete das Lackmuspapier. Auf ein Filter gebracht, liess sie eine ziemlich reichliche grünliche Substanz zurück, lief klar durch, war aber noch grün gefärbt.

Diese Flüssigkeit und das Waschwasser wurden einer langsamen Destillation unterworfen. Während dieser gerannen Flocken von Eiweissstoff, welche den grünen Farbestoff mit sich fortrissen. Nach einer Viertelstunde hatte die Flüssigkeit nur noch eine röthlich-gelbe Farbe.

Das Destillat war farblos. Es hatte einen starken aromatischen Geruch, der von einem sehr scharfen ätherischen Oele herrührte, wovon eine geringe Menge über dem Produkte der Destillation stand. Dieses Oel fällte das Gold aus seinen Auflösungen und liess beim Abdampfen auf einem Platinspatel keinen Rückstand. Die Flüssigkeit röthete etwas das Lackmuspapier.

Um die Natur der Säure zu erkennen, welche beim Destill. übergegangen war, wurde die Flüssigkeit mit etwas kohlensaurem Kali neutralisirt und in einer Schale bis zur Trockne abgedampft. Der salzige und weisse Rückstand entwickelte beim Befeuchten mit Schwefelsäure einen starken Geruch nach

Essigsäure. Es befand sich keine Spur von Schwefel in der destillirten Flüssigkeit. Es entstand bei Anwendung der meisten Reagentien keine Trübung.

Die Flüssigkeit der Retorte wurde filtrirt, um den geronnenen und durch das Chlorophyll gefärbten Eiweissstoff zu sammeln. Durch wiederholte Behandlungen mit siedendem Alkohol wurde die ganze grüne Substanz abgeschieden.

Die von dem gefärbten Eiweissstoffe abgeschiedene Flüssigkeit hatte eine röthlich-gelbe Farbe. Sie wurde bis zur Trockne in einer Platinschale abgedampft. Der braungelbe Rückstand war sehr löslich in Alkohol, den er roth färbte, und etwas weniger in Aether. Seine wässrige Auflösung wurde durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Es setzte sich ein brauner Lack ab, der gewaschen und nachher in destillirtem Wasser zerrührt wurde, um das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft. Es blieb ein röthlich-gelber Farbestoff zurück.

Dieser Farbestoff hat folgende ausgezeichnete Charaktere: Er ist sehr löslich in Wasser, giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen braunen und mit Eisensalzen einen schwarzbraunen Niederschlag. Säuren machen seine Farbe heller, Alkalien bräunen sie. Er lässt beim Glühen keinen Rückstand. Er giebt übrigens alle den nicht stickstoffhaltigen Substanzen eigenthümliche brenzliche Produkte.

Die Flüssigkeit wurde nach Abscheidung dieses Farbestoffes bis zur Trockne abgedampft und mit Alkohol behandelt. Die weingeistige Flüssigkeit gab einen aus Chlorüren und salpetersaurem Kali bestehenden Salzrückstand. Was durch Alkohol nicht aufgelöst wurde, löste man durch Wasser auf, um die Salze und die gummiartige Substanz zu entziehen. Diese letztere wurde von der Auflösung durch eine hinreichende Menge verdünnten Alkohols abgeschieden.

Die in den in Wasser löslichen Salzen enthaltene Menge von Chlor und Schwefelsäure wurde durch Fällen der Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd und Chlorbaryum bestimmt. Die Mengen der Basen wurden durch die Analyse der Aschen bestimmt.

Der Saft der Blätter enthält auch Aepfelsäure, wahrscheinlich als äpfelsaures Kali. Er wurde durch Sieden von seinem Eiweissstoffe und seinem Chlorophyll befreit und durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt. Es bildete sich ein ziemlich reichlicher, braun gefärbter Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde nach dem Waschen und Einrühren in Wasser einem Strome von Schwefelwasserstoff unterworfen. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und nachher bis zur Trockne abgedampft. Der sehr saure und noch etwas mit Farbe-

stoff verunreinigte Rückstand wollte nicht krystallisiren. Er wurde durch Barytwasser und nicht durch Kalkwasser gefällt. Er gab einen weisslichen blättrigen Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und essigsaurem Bleioxyd.

Die trocknen Blätter wurden gepulvert, darauf der Wirkung des Aethers in einem kleinen Verdrängungsapparate unterworfen, und gaben eine braune Tinctur von sehr adstringirendem Geschmacke, welche beim freiwilligen Verdunsten eine Substanz zurückliess, die alle Charaktere der Gerbsäure hatte.

Der Saft der frischen Blätter lässt auf dem Filter eine ziemlich reichliche grüne Substanz zurück. Diese Substanz wurde völlig durch Alkohol ausgezogen, und die sehr gefärbten Tincturen, welche wir erhielten, wurden zu denen gegossen, welche vom Waschen des grün gefärbten Eiweissstoffes herrührten. Selbst das Filter wurde dem Kochen mit Alkohol unterworfen, um alles Chlorophyll zu sammeln. Alle siedenden weingeistigen Flüssigkeiten wurden abgegossen und zusammengegossen, und setzten beim Erkalten durch etwas Chlorophyll gefärbtes Wachs ab. Dieses Wachs wurde durch Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt. Die schön grünen weingeistigen Flüssigkeiten, welche das Chlorophyll enthielten, wurden bis zur Trockne abgedampft.

Die mit siedendem Alkohol erschöpfte Substanz bestand nur noch aus Resten von Pflanzenfaser, welche durch den Indigo der Blätter blau gefärbt waren. Beim Glühen der Pflanzenfaser erhielt man einen aus Kieselerde und kohlensaurem Kalk bestehenden Rückstand.

Die Unmöglichkeit, den Indigo von der Pflanzenfaser, mit der er innig verbunden ist, völlig abzuscheiden, veranlasste auch hier, die Absicht aufzugeben, den Indigo direct zu bestimmen.

Die Resultate der Analyse sind:

Wasser	66,66
Pflanzenfaser	7,40
Indigo (mit Inbegriff des Indigleims, des Indigbrauns und des Indigroths)	1,00
in Wasser löslicher röthlich-gelber Farbestoff in Alkohol und Aether löslicher rother Farbestoff	5,40
Chlorophyll	6,10
Wachs	2,32
Eiweissstoff	1,20
Gummi	0,90
Gerbestoff	0,40
salpetersaures Kali	0,64
essigsaures Kali	2,94
Latus	94,96

	Transport	94,96
Chlorkalium		0,60
Chlorcalcium		0,71
schwefelsaures Kali		0,81
phosphorsaures Kali		0,42
Kieselerde		1,54
aromatischer Stoff oder scharfes ätherisches Oel		
freie Essigsäure		
äpfelsaures Kali		0,96
Chlormagnesium		
kohlensaurer Kalk		
		100,00

Dass der Indig in den Blättern als farbloses lösliches Indigblau enthalten ist, geht aus folgenden Versuchen hervor: Wenn man ganz gesunde, gehörig entwickelte und vor der Blüthe gesammelte frische Blätter 1 — 2 Stunden lang mit Wasser von 30° digeriren lässt, so erhält man eine etwas gelbbraun gefärbte, völlig durchsichtige Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit zeigt nach dem Abgiessen von den Blättern und dem Filtriren durch dichte Leinwand keine flockige Substanz in Suspension. Wenn man sie alsdann beim Zutritte der Luft mit oder ohne Zusatz von Kalk oder einer Säure rührt, so setzt sie allmählig Flocken von blauem Indigo ab, dessen Menge zunimmt, je nachdem der Zutritt der Luft vollkommen ist.

Wenn die Blätter des Polygonum beim Zutritte der Luft getrocknet werden, nehmen sie allmählig eine bläuliche Farbe an und zeigen endlich zahlreiche Flocken von einem stärkern Blau. Diese Wirkung erfolgt weit schneller, wenn das Gewebe der Blätter zerrissen ist. In diesem Zustande der Färbung treten sie keine Spur von Indigblau an das Wasser mehr ab.

Ein dünnes Scheibchen von Zellgewebe, das man vom Rande eines frischen Polygonumblattes abgenommen hatte, brachte man unter ein gutes Mikroskop und beobachtete nach einander mit verschiedenen Linsen. Anfangs fand man jede Zelle völlig durchsichtig, die Wand war blos mit einer dünnen Schicht von Chlorophyll belegt, welches zuweilen (bei den besten und am meisten entwickelten Blättern) einen bläulichen Wiederschein zeigte. Wenn dieses Scheibchen trocken wurde, färbte sich jede Zelle zuerst hellblau, ohne seine Durchsichtigkeit ganz zu verlieren. Es zeigten sich einige Kügelchen von etwas sphärischer Gestalt, die an den Rändern ein wenig schattirt waren. Nachher wurden diese Kügelchen bald völlig undurchsichtig, ehe sie das starke Blau erreicht hatten, welches sie einige Stunden später annahmen, nachdem sie mehrere Male nach einander angefeuchtet und getrocknet worden waren.

Es wurde niemals in der relativen Anordnung dieser Kügelchen im Innern derselben Zelle etwas beobachtet, was auf ein Gesetz deutete.

Nachdem man die frischen Blätter des Polygonum mit siedendem Wasser übergossen und darauf zu diesem Wasser Chlorwasserstoffsäure gesetzt hatte, brachte man einen Tropfen der Flüssigkeit unter das Mikroskop und beobachtete die Erzeugung der blauen Farbe. Man bemerkte, dass die Kügelchen nach ihrer Bildung von einer convergirenden Bewegung ergriffen wurden, woraus eine Art von Aggregation in Gestalt von Kammzähnen um eine Axe entstand. Diese Zähne selbst dienten zuweilen anderen kleineren Zähnen als Axen, und sie nahmen zusammen in diesem Falle die Gestalt einer kleinen Schneeflocke an. Wenn in Folge einer Bewegung die Kügelchen getrennt worden waren, so kehrten sie bei eintretender Ruhe der Flüssigkeit zu den vorigen ähnlichen Gruppirungen zurück. *(Journ. de Pharm.* 1840. *Mai p.* 344 — 366.)

Ueber die Zusammensetzung des ätherischen Rautenöls, von H. Will.

Das aus der frischen Pflanze destillirte Oel ist hell grünlich gelb, von dem bekannten Geruche, bitterlich scharfem, aromatischem Geschmacke, einem spec. Gew. = 0,837 bei + 18°, nicht sehr dünnflüssig. — Ueber Chlorcalcium entwässert beginnt das rohe Oel bei 218° zu sieden, der Siedpunkt steigt aber allmählig auf 245°. Man erhält einen dickflüssigen braunen Rückstand und ein farbloses Destillat von einem spec. Gew. = 0,831 — 0,838, welches sich unverändert umdestilliren lässt. Das rohe Oel enthält 77,57 C, 12,87 H, 9,56 O; die mittleren, bei 226 — 236° übergegangenen, Antheile des rectificirten Oeles aber bestehen aus:

C	76,60	76,75	28 =	2140,18	76,72
H	12,59	12,65	56 =	349,42	12,52
O	10,81	10,60	3 =	300,00	10,76
	100,00	100,00		2789,60	100,00

Das spec. Gewicht des Dampfes fand man = 7,892; die Rechnung giebt, wenn 1 Atom 4 Vol. entspricht, 7,690.

In conc. Schwefelsäure löst sich das rectificirte Oel mit rothbrauner Farbe und wird durch Wasser unverändert abgeschieden. Die saure Flüss. giebt kein lösliches Barytsalz. — Salzsaures Gas färbt das Oel schwach bräunlich; schon Wasser nimmt diese Farbe wieder weg. — Trocknes Chlorgas wird unter Erhitzung, Salzsäureentwicklung und Verdickung des Oeles absorbirt. — Rauchende Salpetersäure zersetzt das Oel unter Entwicklung salpetriger Säure. *(Ann. der Pharm. XXXV. S.* 235 — 237.)

Zusammensetzung des Elemi- und Olibanumöls, nach Stenhouse.

Elemiöl, durch Destillation des gepulverten Harzes mit Wasser erhalten und über Chlorcalcium entwässert, betrug nicht über $3\frac{1}{2}$ p. c. des Harzes, war durchsichtig, farblos, von angenehmem Geruch, scharfem Geschmack, einem spec. Gew. = 0,852 bei 24°. Es kochte bei 166°, brannte mit leuchtender, russender Flamme, löste sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist, gut in Alkohol und Aether. Auf Kalium wirkte es nicht ein, durch Aetzkali wurde es verharzt, mit Jod erhitzte es sich und bildete eine dicke rothe Masse. Salzsäuregas wurde unter brauner Färbung reichlich absorbirt. Salpetersäure wirkte in der Wärme lebhaft zersetzend. Schwefelsäure bewirkte in der Kälte rothe Färbung, in der Wärme Verkohlung. Das Oel besteht aus:

C	87,93	87,72	5	88,46
H	11,69	11,73	8	11,54
	100,00	100,00		100,00

es ist also dem Terpentinöl u. s. w. isomerisch.

Olibanumöl. Das Olibanum gab durch Destillation mit Wasser 4 p. c. eines farblosen, dem Terpentinöl ähnlich, aber angenehmer riechenden, bei 162° kochenden Oeles von 0,866 spec. Gew. bei 24° und sonst gleichem Verhalten, wie das vorige. Dasselbe hatte dieselbe Zusammensetzung, wie nach Kane das äth. Oel der *Mentha viridis*, nämlich:

C	85,07	84,66	85,23	35 =	2675,225	85,61
H	11,26	11,25	11,29	56 =	349,426	11,18
O	3,67	4,09	3,48	1 =	100,000	3,21
	100,00	100,00	100,00		3124,651	100,00

(Ann. der Pharm. XXXV. S. 304 — 306.)

Zusammensetzung des Cascarill- und Kümmelöls, nach Völckel.

Cascarillöl. Das von Maier in Osnabrück bei Bereitung des Cascarillextracts gewonnene Oel war dunkelgelb, von reinem und angenehmem Geruch, einem spec. Gew. = 0,909. Bei 180° fing es an zu kochen, aber der Siedpunkt stieg. Von starker Säure wird es zersetzt, ohne Verbindungen zu bilden. Alkalien wirken nicht darauf. Durch fractionirte Destillation mit Wasser bemerkt man, dass es aus mindestens zwei, jedoch nicht vollständig zu trennenden, Oelen bestehe. — Das zuerst übergehende Oel ist farblos, dünnflüssig, stark lichtbrechend, von einem spec. Gew. =

0,862. Es kocht bei 173° und riecht anders, wie das rohe Oel. Es enthält 86,93 C, 10,49 H, 2,58 O und ist vielleicht im reinen Zustande sauerstofffrei. — Die später übergehenden, dickflüssigen, gelblichen Portionen rochen weniger angenehm, als das rohe Oel. Die letzte bestand aus 82,02 C, 10,27 H, 7,71 O.

Kümmelöl. Das rohe über Chlorcalcium entwässerte Oel war farblos, hatte ein spec. Gew. = 0,938 und kochte bei 205°; wurde von concentr. Säuren zerstört, von Alkalien nicht verändert. Salzsäure wird unter starker Erhitzung absorbirt, aber schon durch Destillation mit Wasser wieder abgeschieden. Durch fractionirte Destillation mit Wasser zerfällt auch dieses Oel in verschiedene, welche alle etwas anders riechen, wie das rohe Oel. Die verschiedenen Portionen bestanden aus:

	bei 192—195°		bei 213°	bei 228° kochend
C	86,099	85,204	82,126	78,603
H	11,099	10,517	9,827	9,217
O	2,811	4,279	8,047	12,180
	100,000	100,000	100,000	100,000

(Ann. der Pharm. XXXV. S. 306—309.)

Vorläufige Resultate über Untersuchung mehrer ätherischer Oele, von Gerhardt und Cahours.

Das römische Kümmelöl des Handels besteht aus einem bei 165° kochenden Kohlenwasserstoffe und Cumylwasserstoff $C_{20} H_{22} O_2 + H_2$. Dieser ist farblos, von starkem Geruch, nur in einer Kohlensäure-Atmosphäre ganz unverändert destillirbar. Er geht durch Einwirkung von Sauerstoff und Alkalien, auch durch Destillation mit Schwefelsäure und chromsaures Kali in Cuminsäure $C_{20} H_{22} O_2 + O$ über, deren Hydrat in langen, prismatischen, farblosen, in Wasser kaum, in Alkohol leicht löslichen, säuerlich brennend schmeckenden, unzersetzt destillirbaren Nadeln krystallisirt. Durch Erhitzung mit Barytüberschuss giebt die Cuminsäure das flüssige, farblose, aromatisch riechende, bei 144° kochende, dem Benzin analoge, auch eine Cumenschwefelsäure und eine dem Nitrobenzid analoge Verbindung bildende Cumen $C_{100} H_{24}$.

Kartoffelfuselöl. Durch Vermittlung von Platinschwarz entsteht nach Cahours aus Kartoffelfuselöl Baldriansäure. Phosphorchlorid giebt damit das bei 102° kochende Amylchlorür $C_{10} H_{22} Cl_2$. Essigsaures Amyloxyd wird durch Chlor unter Chlorwasserstoffentwicklung zersetzt; im Schatten entsteht eine Verbindung $C_4 H_6 O_3 + C_{10} H_{18} Cl_4 O_3$.

Anisöl. Das feste Oel ist = C_{20} H_{24} O_2, das spec. Gew. des Dampfs = 5,68. Durch Einwirkung von Chlor erhält man die flüssige Verbindung C_{22} H_{20} Cl_6 O_2; durch Brom eine analoge krystallisirbare. Schwache Salpetersäure giebt mit Anisöl die Säure C_{16} H_{12} O_5 + H_2 O; conc. Salpetersäure dagegen die Nitroanisinsäure C_{16} H_{18} N_2 O_9 + aq. — Mit einem Gemenge von Kali und Kalk behandelt giebt das Anisöl eine eigenthümliche Säure. Schwefelsäurehydrat, Zinnchlorid, Antimonchlorür geben damit ein festes Produkt. Ueberschuss rauchender Schwefelsäure löst Anisöl mit rother Farbe auf, Wasser fällt das Oel nur z. Th. wieder aus und die Flüss. enthält dann neben Schwefelsäure eine Säure mit löslichem Barytsalze. — Mit dem festen Anisöl kommen überein die Stearopten des Sternanisöls und Fenchelöls.

Das flüssige Fenchelöl *(huile de fenouil amer)* besteht aus einem festen, dem festen Anisöl isomerischen Antheile und aus einem flüssigen, welcher dem Terpentinöl isomerisch ist und mit Stickstoffoxyd die krystallisirbare Verbindung C_{15} H_{24} N_4 O_4 eingeht. *(Ann. der Pharm. XXXV. S. 309 — 313.)*

Ueber die Cohäsion einiger Flüssigkeiten, von Kopp.

Der Verf. hing eine dünne Glasglocke von 1 par. Zoll unterer Weite mittels eines Hakens an einem Waagebalken auf, und zwar über einem mit der zu prüfenden Flüssigkeit angefüllten Gefässe. Er füllte dieselbe erst mit der Flüssigkeit, ehe er sie, die Oeffnung nach unten und stets unter dem Spiegel, an den Waagebalken anhing, belastete dann den andern Arm der Waage so weit, dass der untere Rand der Glocke auf dem Spiegel aufruhte. Um nun die Glasglocke loszureissen, war natürlich nöthig ein Gewicht = dem Gewichte der in der Glocke enthaltenen Flüssigkeit + dem Gewichte der etwa aussen noch adhärirenden Flüssigkeit (was sich bei gleichmässigem Verfahren recht gut bestimmen lässt) + dem der Cohäsion einer Kreisfläche von 1 par. ″ Durchmesser (da die Randdicke vernachlässigt werden konnte) der Flüssigkeit entsprechenden Gewichte. Da nun die ersten beiden Grössen bekannt sind (die zweite ist bei nicht benetzenden Flüssigkeiten = 0, bei andern kann man annehmen, dass etwa gleiche Volumina hängen bleiben, daher nur für Wasser durch Versuche die Gewichtstheile ermittelt zu werden braucht), so lässt sich auf diese Art die Cohäsion der Flüssigkeiten messen. Auf einen Quadratzoll betrug sie bei 16° für Wasser 3,676 Gr., für Weingeist von 0,840 2,365 Gr., für Rapsöl von 0,917 bei 19° 2,816 Gr. (Stahl 66883000 Gr., gegossenes Blei 456500 Gr.) — Ein fester Körper

wird von einer Flüss. dann benetzt, wenn die Adhäsion beider grösser ist, als die Cohäsion der Flüssigkeit. Nun ist aber z. B. nach Harnröhrchenversuchen die Adhäsion des Wassers an Glas = 3,9 Gr. per Quadratzoll, also grösser als die Cohäsion, dagegen für Rapsöl 2,55, für Weingeist 2,06 und doch findet Benetzung statt; dies zeigt, dass man bei den Bestimmungen der Adhäsion nicht die wahre Grösse der Adhäsion findet. — Das Schwimmen von Drähten u. s. w. auf Flüssigkeiten hängt auch von der Cohäsion der Flüssigkeit ab. Ist s das spec. Gewicht der Flüss., c die Cohäsion derselben pro Quadratzoll, l die Länge des Drahts, x sein Halbmesser (beides in Zollen), S sein spec. Gew., so ist (für Wasser) die Kraft, mit der der Draht unterzusinken strebt, $= x^2 \pi l S . 19{,}82$ (das Gewicht eines Cub. Zolls Wasser). Der schwimmende Draht nämlich verdrängt, wenn auch nur halb eingetaucht, doch mehr Wasser, als sein halbes Volum, denn er schwimmt in einem Thale. Der Draht wird schwimmend erhalten durch das Gewicht der verdrängten Flüss. $= x^2 \pi l s . 19{,}82$, und durch die Cohäsion der Flüss. auf der Oberfläche des Drahts $= x \pi l c$. Gr. Der Draht schwimmt also, so lange noch $x^2 \pi l S . 19{,}82 < x^2 \pi l s . 19{,}82 + x \pi l c$; es ist also für den Fall des Gleichgewichts $x = \frac{c}{(S-s)\,19{,}82}$. Für Stahldraht auf Wasser ist $S = 7{,}8$, $s = 1$, $c = 3{,}676$, also ist $x = 0{,}0273$ Zoll. Es kann nach dieser Rechnung nur eine Stahlnadel von höchstens etwas über 0,6 Linien Durchmesser auf Wasser schwimmen. Parrots Beobachtungen ergaben 0,5 Linien. *(Ann. der Pharm. XXXV. S. 230 — 234.)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Bei Joh. Fr. Bärecke in Eisenach ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu haben:

Göbel, C. Chr. Tr. Fr. Dr., Handbuch der pharmaceutischen Chemie für Vorlesungen, sowie auch zum Gebrauch für Aerzte und Apotheker. Dritte ganz neu bearbeitete Ausgabe. gr. 8. 3 Thlr.

Die Verlagshandlung freut sich, dem Publicum diese dritte neue Ausgabe anzeigen zu können. Wenn schon die zweite Ausgabe sich eines solchen Beifalls zu erfreuen hatte, dass sie nach ihrem Erscheinen auf mehren Universitäten selbst als Leitfaden bei Vorlesungen angewendet wurde, so dürfte dies bei der gegenwärtigen Ausgabe um so mehr der Fall sein, als

der durch seine Arbeiten rühmlichst bekannte Herr Verfasser mittelst der reichen Erfahrungen, welche derselbe während seiner 21jährigen Thätigkeit als Lehrer und Examinator an den Universitäten zu Jena und Dorpat zu machen Gelegenheit hatte, recht wohl das Wissenswertheste und Wichtigste des in dem Titel bemerkten Lehrzweiges in rechter Begrenzung zu geben weiss.

Es ist bei den einzelnen Gegenständen, zum Vortheile des Lernenden, das Geschichtliche, die Darstellung, die Eigenschaften, die chemische Constitution, die Benutzung und Prüfung scharf gesondert angegeben, und durch die Versinnlichung der verwickelteren chemischen Processe mittelst der Schemata wird auch der Schüler zum Nachdenken angeregt und sein Blick in das höhere Gebiet der Wissenschaft geleitet.

Bei Fr. Mauke in Jena ist so eben erschienen, und in jeder Buchhandlung zu haben:

Flora von Deutschland

von

D. F. L. von Schlechtendal,

Professor der Botanik an der Universität Halle-Wittenberg,

und

Dr. E. Schenk.

1ste Lieferung. Jede mit 10 colorirten Tafeln. 8. Subsc.-Preis 8 Gr. 12 Lieferungen bilden einen Band. Ausführliche Prospecte sind in allen Buchhandlungen vorräthig.

Reagenskasten

oder tragbare Laboratorien *(Boîtes à réactifs)* mit den vorzüglichsten Reagentien und chemischen Geräthschaften versehen, zur qualitativen Untersuchung aller chemischen Produkte: Salze, Säuren, Farben, Arzneiwaaren u. s. w. (als ein Bedürfniss der Zeit und der fortschreitenden Wissenschaft aller chemischen Gewerbe unentbehrlich), sind in jeder Auswahl von 16 fl., 20 fl., 30 fl., 36 fl., 45 fl. (mit den physikalischem Geräthschaften) bis 150 fl., nebst Alkalimetri'schen Apparat zur Untersuchung der Soda und Pottasche à 4 fl., in zweckmässig eingerichteten Mahagonykasten zu haben:

bei ***Wenzel Batka*** in *Prag*,
Niederlage im Zwetelhof in *Wien*.

Apotheken-Verkauf.

Die einzige gut eingerichtete Apotheke einer im Königreich Sachsen in wohlhabender Umgegend belegenen Stadt, zu deren Annahme eine baare Anzahlung von 3000 Rthlrn. erforderlich ist, soll baldigst verkauft werden.

Der Apotheker E. Gressler zu Saalfeld in Thüringen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

9. Decbr. 1840. **№. 53.**

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Ettling über spiroylige Säure, salicylige Säure und Salicylimid. — Döbereiners künstliches Ameisenöl, von Stenhouse. — Persoz über Nachweisung des Arsens. — Fette Säure des Palmöls, von Frémy. — Stenhouse über Palmöl und Cacaobutter.

Kl. Mitth. Ameisenäther. — *Liq. mur. oxydati.* — *Hydrarg. oxydul. nigr.*

Ettling über spiroylige Säure, salicylige Säure und Salicylimid.

Die allgemeinen Resultate dieser Arbeit sind bereits im Centralbl. 1839. S. 376 gegeben. Es folgen hier noch mehrere Details und die neueren Entdeckungen des Verf. über die Verbindungen des Salicylimids mit Metallen.

Das Spiräaöl, welches der Verf. von Pagenstecher zu diesen Untersuchungen erhalten hatte, war im Winter 1838 bei — 18 bis 20° R. vollkommen erstarrt, und als die Kälte um einige Grade nachliess, wurde ein Theil wieder flüssig und man liess ihn bei dieser Temperatur von etwa — 12° R. abfliessen. Der feste Rückstand, welcher stellenweise ebene Krystallflächen zeigte, ward später wieder flüssig und es schwammen darin die von Pagenstecher beobachteten Blättchen. Sie wurden abfiltrirt und zwischen Fliesspapier gepresst, wo sie sich dann als äusserst zarte, perlmutterglänzende Blättchen darstellten, welche nun bei jeder Lufttemperatur fest blieben. Ihre Menge war sehr gering, und es konnten deshalb keine Versuche damit angestellt werden.

Das abgeflossene Oel schüttelte man mit Kalilauge von 1,28 spec. Gew. und destillirte die Mischung, wobei man eine kleine Menge des oben erwähnten indifferenten Oels erhielt. Um dasselbe zu reinigen, brachte man es aus dem Wasser in eine kleine, vor der Lampe geblasene Tubulatretorte und rectificirte es bei der gelindesten Wärme, stellte es einige Tage über Schwefelsäure, legte dann ein Stückchen von Staub befreites Chlorcalcium hinein, zog nach zwei Tagen das helle Oel ab und destillirte es noehmals in einem neuen

trocknen Retörtchen. Dieses indifferente Oel ist leichter als Wasser, siedet leichter, besitzt einen starken, dem des sauren Oels entfernt ähnlichen Geruch, schmeckt minder scharf, wird mit Chlorgas nicht fest, giebt mit Eisenoxydsalzen keine rothe Färbung, färbt sich aber mit concentrirter Schwefels. braunroth, während sich das saure Oel blos gelb färbt und davon eine dünne Haut bekommt. Die braunrothe Lösung in Schwefelsäure wird durch Wasserzusatz milchweiss, und es scheiden sich farblose durchsichtige Oeltropfen mit (wie es scheint) unveränderten Eigenschaften ab. Längere Zeit an der Luft stehen gelassen färbt es sich zuerst gelb, zuletzt braun, und es setzen sich in den bei der Rectification zuletzt übergegangenen Tropfen einige kleine, harte, spiessige Krystalle ab, welche auf mit Weingeist genetztes Fliesspapier gelegt, um das anhängende Oel aufzusaugen, vollkommen farblos und durchsichtig erschienen. Das Oel scheint hierbei keinen Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen. In Aether und in Alkohol löste es sich leicht, und die geistige Lösung gab weder mit essigsaurem Bleioxyd für sich, noch bei Zusatz von Ammoniak, eine Trübung. — Eine Analyse gab 88,45 C und 11,79 H, also nahe C_5 H_8.

Zur Darstellung spiroyligs. Salze wurde die Säure aus der Kalilösung, von welcher alles neutrale Oel vollständig abdestillirt worden war, durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden, ohne einen Ueberschuss zu geben, was man leicht daran erkennt, dass die Flüssigkeit sogleich milchweiss wird, sobald das Kali mit Schwefelsäure gesättigt ist. — Diese Flüssigkeit wurde nun mit noch einmal so viel Wasser vermischt, destillirt und das mit dem Wasser in klaren, schweren Tropfen übergehende Oel mittels einer Pipette abgezogen und für sich allein nochmals rectificirt. Es kochte bei 182° C.

Neutrales spiroyligsaures Kali. Seine Darstellung gelang am besten, wenn die Säure in ihrem dreifachen Volumen schwachen Weingeists (von etwa 50 p. c.) kalt gelöst und nun Kalilauge zugesetzt wurde, bis die ganze Masse fest wurde. Nach Zusatz von einem weiteren Viertel desselben Alkohols wurde dann gelinde erwärmt, bis alles sich aufgelöst hatte, und dann zum Erkalten hingestellt. Das Salz krystallisirt in gelben, perlmutterglänzenden, quadratischen Tafeln, von dem Ansehen des chlorsauren Kali's. Sie wurden auf dem Filter einigemal mit wenigen Tropfen kalten und starken Weingeists befeuchtet, endlich zwischen feinem Fliesspapier stark gepresst und von da sogleich unter eine kleine Glocke über Schwefelsäure gebracht. Im trocknen Zustande verändert sich das Salz nicht, allein in feuchter Luft färbt es sich bald schwarz, indem sich die Säure, wie Piria zeigte, in Melan- und Essigsäure verwandelt. Das Salz enthält 10 p. c. = 2 Atome Krystallwasser. Bei 100° getrocknet enthält es 28,33 p. c. Kali.

Saures spiroyligsaures Kali. — Man erhält dasselbe, wenn man das vorhergehende Salz in Alkohol löst, demselben so lange freie spiroylige Säure zusetzt, bis eine kleine Probe abgekühlt keine blättrige, sondern spiessige Krystalle giebt und langsam erkalten lässt. Das Salz krystallisirt in feinen gelblichweissen, büschelförmig gruppirten Nadeln, wie Chinin, wird aber durch Abwaschen der Mutterlauge vollkommen weiss. Es ist an der Luft im feuchten Zustande etwas weniger veränderlich, als das vorhergehende Salz. Es enthält 17,0 — 17,2 p. c. Kali.

Saures spiroyligsaures Natron, auf dieselbe Weise dargestellt, bildet feine weisse Nadeln, bleibt an der Luft unverändert, krystallisirt leichter und wird bei dem Trocknen selbst in einer Temperatur von 140° C. nicht gelb. — Darüber hinaus erhitzt setzen sich am Halse des Glasgefässes, worin es erhitzt wird, kleine farblose Oeltröpfchen an. — Es enthält, bei 100° getrocknet, 11,6 = 11,8 — 12,0 p. c. Natron.

Spiroyligsaures Bleioxyd. — Man erhält es durch Vermischen einer geistigen oder wässrigen Lösung der spiroyligen Säure mit basisch essigsaurem Bleioxyd oder Bleizucker mit Zusatz von Ammoniak. Das Salz schlägt sich aus der weingeistigen Lösung nicht sogleich nieder, sondern erst wenn eine gewisse Menge davon in der Flüssigkeit gebildet ist. Erwärmt man dieselbe, so löst es sich leicht auf und fällt beim Erkalten in schweren hochgelben Körnern zu Boden. Das kalt niedergeschlagene sieht anfangs flockig aus, wird aber mit der Zeit auch etwas körnig, und bei Ueberschuss von spiroyliger Säure bilden sich im Niederschlag durchsichtige hochgelbe Krystalle auf ähnliche Weise, wie sich äpfelsaures Bleioxyd in Krystalle verwandelt. Das Salz ist wasserfrei und enthält 66,8 — 67,6 p. c. Bleioxyd.

Spiroyligsaures Kupferoxyd. — Die Darstellung desselben gelang am besten, wenn man spiroylige Säure in ihrem 50 — 60fachen Volum Weingeist löste und mit einer wässrigen Lösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd kalt vermischte. Die Flüssigkeit färbt sich augenblicklich schön smaragdgrün, und nach einigen Minuten entstehen darin eine Menge funkelnder Krystalle, während sich die Flüssigkeit etwas entfärbt. Sättigt man einen Theil der freigewordenen Essigsäure durch ein fixes Alkali, so erhält man eine neue Quantität der Krystalle. — Sie wurden mit Weingeist abgewaschen, bis derselbe ganz ungefärbt abfloss, und dann an der Luft getrocknet. Die Krystalle sind $\frac{1}{2}$ — 1 Millimeter lang und sehen im trocknen Zustande bräunlich grün aus. Im Wasser sind sie, wie im Weingeist, schwer löslich. — Das trockne Salz enthält 25,0 — 25,5 Kupferoxyd, 36,2 C und 3,35 H. Es verliert bei 125° nur 3 p. c. wahrscheinlich hygroskopisches Wasser.

Alle Bemühungen, ein Silbersalz darzustellen, waren fruchtlos, da das Silberoxyd, wenn man spiroyligsaure Salze mit Silbersalzen in Wasser oder Weingeist zusammenbringt, sehr schnell reducirt wird. Mischt man z. B. das Kalisalz oder freie Säure mit etwas Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht, wenn die Lösung concentrirt ist, ein gelber Niederschlag, welcher aber schnell grün und endlich schwarz wird. Ist die Lösg. sehr verdünnt, so entsteht kein Niederschlag, aber nach 24 Stunden ist das Glas versilbert. Dies geschieht sogleich, wenn man die Lösung erwärmt.

Aus diesen Resultaten geht vollständig hervor, dass die spiroylige und salicylige Säure in ihren Salzen der Benzoësäure isomerisch sind, in freiem Zustande aber dem Benzoësäurehydrat, wie sich auch aus Piria's Analysen ergiebt. Der Verf. fand die freie spiroylige Säure =

C	68,15	69,48	68,97	14	=	1070,16	69,26
H	4,98	5,00	5,06	12	=	74,88	4,84
O	26,87	25,52	25,97	4	=	400,00	25,90
	100,00	100,00	100,00			1545,04	100,00

Hinsichtlich der Darstellung der salicyligen Säure aus Salicin ist der Verf. mit Piria im Widerspruch. Derselbe giebt an, dass mehr Schwefelsäure, als zur Zersetzung des sauren chromsauren Kali's nöthig sei, die Bildung des Oels verhindere, indem sich Saliretin bilde und daraus keine salicylige Säure erhalten werde. — Letzteres gelang zwar ebenfalls nicht, indem man aus Saliretin, chromsaurem Kali und Schwefelsäure durch Destillation keine Spur Oel bekam; dagegen fand man aber, dass ein Ueberschuss an Schwefelsäure unbedingt nöthig ist, um die grösstmögliche Ausbeute an Oel zu erhalten, welche bei oft und mit Quantitäten von $\frac{1}{4}$ Pfund Salicin wiederholten Darstellungen stets $\frac{2}{4}$ des angewendeten Salicins betrug.

Aus allen Darstellungsversuchen, welche im Ganzen mit etwa 4 Pfund Salicin angestellt wurden, stellte sich das folgende Verhältniss als das vortheilhafteste heraus: 3 Theile Salicin, 3 Theile saures chromsaures Kali, $4\frac{1}{2}$ Theile Schwefelsäurehydrat, 36 Theile Wasser. Das Salz wird mit dem Salicin im gepulverten Zustande genau gemischt, in der Retorte mit $\frac{2}{3}$ des Wassers übergossen und durcheinander geschüttelt, worauf man die Schwefelsäure, mit dem andern $\frac{1}{3}$ Wasser verdünnt, auf einmal zufügt und schnell tüchtig durcheinander schüttelt. Es stellt sich bald eine gelinde Reaction ein, begleitet von einer schwachen Gasentwicklung, welche etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ St. dauert, wenn man für 1 Theil 1 Unze Material genommen hat, während die Flüssigkeit sich etwa bis 60—70° C. erwärmt und sich smaragdgrün färbt. Sogleich, nachdem die Reaction vorbei ist, setzt man die Retorte aufs Feuer, steckt einen Liebig'schen Kühlapparat vor und destillirt bei mässigem Feuer, so lange noch Oeltropfen mit dem Wasser übergehen. Das über-

gegangene Wasser hält eine nicht unbedeutende Menge Oel aufgelöst, welches man gewinnen kann, wenn man dasselbe für sich allein destillirt; der Rückstand in der Retorte ist dunkelgrün, und es schwimmt eine etwa $\frac{1}{4}$ von dem angewendeten Salicin betragende Menge eines braunrothen Harzes darin, welches sich gegen die Mitte der Operation zeigt und bis gegen das Ende vermehrt.

Bei Anwendung des Piria'schen Verhältnisses bildete sich dieses Harz allerdings nicht, dafür erhielt man aber auch kaum $\frac{1}{30}$ von dem Gewicht des Salicins an Oel. Setzte man der Mischung von Piria nach der Destillation Schwefelsäure zu, so vermehrte sich die Menge des Oels, erreichte jedoch nie die Hälfte der höchsten Ausbeute. Sie stieg auffallend, sobald man mehr als 4 At. Schwefelsäurehydrat auf 1 At. Salz nahm.

Die Bildung des Oels scheint nicht während der Reaction statt zu finden (man konnte mittels Aether nur äusserst wenig desselben aus der undestillirten Mischung ausziehen), sondern vielmehr während der Destillation selbst.

Das sich gegen Ende abscheidende Harz scheint ferner mit der Bildung des Oels im Zusammenhang zu stehen, wofür der Umstand spricht, dass sich seine Menge in dem Maasse bei der Destillation vermehrt, als die Menge des übergehenden Oels abnimmt. Es ist nicht unmöglich, dass es ein Zersetzungsprodukt des Oels ist.

Salicylimid wird erhalten, wenn man salicylige Säure in ihrem drei- bis vierfachen Volum kalten Weingeistes löst und derselben eben so viel wässriges Ammoniak hinzufügt, als man Säure genommen hatte. Es bilden sich sehr schnell gelblich-weisse Spiesschen, von welchen die Flüssigkeit zuletzt fast starr wird. Bei gelindem Erwärmen löst sich alles wieder klar auf, und es setzen sich bei dem Erkalten schwere, hochgelbe Krystalle zu Boden, welche das Salicylimid sind. Nimmt man weniger Weingeist oder vermischt die durch Erwärmen erhaltene klare Lösung, ehe Salicylimid herauskrystallisirt, mit Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit und es fällt eine bräunlich-gelbe ölige Flüssigkeit zu Boden, welche einige Zeit flüssig bleibt, sich aber endlich in Krystalle von Salicylimid verwandelt. In heissem Alkohol oder Wasser schmilzt das einmal krystallisirte Salicylimid nicht mehr. Hat man eine etwas grössere Menge Säure (etwa 2 Drachmen) genommen, so kann man eins der schönsten Beispiele freiwilliger Umsetzung sehen. Ueberlässt man nämlich die zuerst erhaltene Krystallmasse in der Mutterlauge sich selbst, ohne sie zu erwärmen, so löst sich nach 5 — 10 Minuten alles ausgeschiedene Salz ohne Temperaturerhöhung von selbst wieder auf; nach weiteren 5 — 10 Minuten trübt sich die Flüssigkeit wieder und setzt nun Salicylimid ab. Die überstehende Flüssigkeit färbt sich, wenn man

einen Ueberschuss von Ammoniak genommen hat, an der Luft schnell braun, endlich schwarz und hinterlässt bei dem Verdampfen einen schwarzen Körper mit glasigem Bruch, welcher sich weder im Weingeist noch im Wasser löst, wohl aber in Kalilauge, aus welcher Lösung er in Gestalt eines braunen Pulvers wieder durch Säuren gefällt wird. Hat man diesen Ueberschuss nicht gegeben, so bleibt sie hochgelb und enthält unverändertes Salicylimid.

Das Salicylimid ist in kaltem Weingeist schwer löslich, in etwa 50 Theilen heissem Weingeist aber löst es sich im gepulverten Zustande ziemlich schnell auf und krystallisirt bei dem Erkalten grösstentheils wieder heraus. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Im Wasser scheint das Salicylimid gar nicht löslich zu sein, und es wird aus seiner geistigen Lösung durch dasselbe ausgefällt. Vermischt man hingegen die Lösung vorher mit Ammoniak, so kann man sie mit Wasser vermischen ohne Trübung. Eine solche Lösung färbt sich, wie die ammoniakalische Mutterlauge, an der Luft sehr schnell braun und nimmt dabei etwa ihr gleiches Volumen Sauerstoff auf. Uebergiesst man Salicylimid mit wässrigem Ammoniak und lässt dasselbe an der Luft stehen, so zerfällt es allmählig, indem das Wasser und Ammoniak verdunstet, zu einem schmutzig gelbgrünen Pulver. Reines Salicylimid ist an der Luft unveränderlich, ebenso dessen Lösung, und verliert, im Wasserbade getrocknet, nichts an Gewicht. Erhitzt man es bis zu 300° C., so schmilzt es zu einer braungelben Masse und giebt ein äusserst leichtes weisses Sublimat aus. Der Rest erstarrt bei dem Erkalten zu einer durchsichtigen Masse. In stärkerer Hitze wird es verkohlt. Mit Aetzkali gekocht giebt es viel Ammoniak und hinterlässt salicyligsaures Kali. Mit schwacher Kalilösung lässt sich die Lösung ohne Zersetzung mischen. Von schwachen Säuren wird es in der Kälte, wie es scheint, nicht zersetzt, allein durch starke zersetzt es sich in der Wärme vollkommen mit Ammoniak und salicylige Säure.

Das Salicylimid besteht aus:

C	73,06	73,71	42 =	3210,27	73,144
H	5,45	5,38	36 =	224,63	5,118
N	8,06	7,98	4 =	354,08	8,067
O			6 =	600,00	13,670
				4388,98	100,000

Aus diesen Analysen erklärt sich die Bildung des Salicylimids aus der salicyligen Säure auf ähnliche Weise, wie die des Hydrobenzamids von Laurent aus dem Benzoylwasserstoff. Es treten nämlich wie dort 3 At. salicylige Säure mit 2 At. Ammoniak in Wechselwirkung, allein es scheiden sich statt 6 At. Wasser nur 3 Atome aus. 3 Atome salicylige Säure = $3\,(C_{14}\,H_{10}\,O_3) + 2\,N_2\,H_6 = C_{42}\,H_{36}\,N_4\,O_6 + 3\,H_2\,O$.

Salicylimid-Kupfer wurde zufällig zuerst bemerkt, als man bei der Darstellung des salicyligsauren Kupferoxyds mittels neutralem essigsauren Kupferoxyd die frei gewordene Essigsäure, welche das Kupfersalz aufgelöst hält, mit Ammoniak sättigte und einen kleinen Ueberschuss gab. Statt des bräunlich-grünen Salzes in kurzen, etwas dicken Krystallen, mit schiefwinkligen Axen, erhielt man glänzend-grüne, sehr leichte Blättchen mit rechtwinkligen Axenverhältnissen.

Man erhält es rein, wenn man eine erkaltete, sehr verdünnte Auflösung von Salicylimid mit essigsaurem Kupferoxydammoniak vermischt. Die Flüss. färbt sich augenblicklich smaragdgrün, und nach 10 — 12 Minuten bilden sich darin smaragdgrüne, äusserst glänzende und leichte Krystallblättchen in Form eines Kreuzes, während sich die Flüssigkeit entfärbt. Das Salicylimid wird durch das Kupfersalz fast vollständig ausgefällt. Die Krystalle wurden mit Weingeist gewaschen, bis derselbe ganz ungefärbt abfliesst, und dann getrocknet. Im trocknen Zustande sind die Krystallblättchen äusserst leicht, feurig-dunkelgrün und stark atlasglänzend. Aus einer wässrigen Lösung des Salicylimids, mit Hülfe von etwas Weingeist und Ammoniak dargestellt, fällt der Körper blass blaugrün nieder. In Wasser und Weingeist ist das Salz so gut wie unlöslich. Verdünnte Säuren, z. B. Salzsäure, lösen dasselbe kalt mit grüner Farbe auf und lassen es wieder fallen, wenn man sie durch ein Alkali neutralisirt. Mit starken Säuren erwärmt, bildet sich ein Ammoniak- und Kupfersalz der Säure, und es wird salicylige Säure frei. Schwache Kalilauge zersetzt es in der Kälte nicht, und selbst wenn man es damit kocht, dauert es einige Zeit, bis die Zersetzung vollständig ist. Nachdem man mit einem ziemlich starken Ueberschuss von Aetzkali einige Zeit gekocht hat, färbt sich plötzlich die Flüssigkeit hellkupferroth, und es hängt sich an die Wände des Glases eine pechartige rothe Materie an, während der Rest der Flüssigkeit noch grasgrün ist und unveränderte Flitter der Kupferverbindung darin herumschwimmen. Die Neigung des Kupfers, diesen Körper zu bilden, ist so gross, dass man eine Auflösung von Salicylimid in Weingeist und etwas Ammoniak mit ziemlich viel Aetzkali vermischen kann, ohne dass die Bildung des Körpers verhindert wird, wenn man einige Tropfen essigsaures Kupferoxydammoniak zusetzt.

Vertheilt man den Körper in Wasser oder Weingeist und leitet einen Strom Schwefelwasserstoffgas hindurch, so dauert es sehr lange, ehe alles zersetzt ist, denn selbst nach 1 — 2 Stunden kann man in dem entstandenen Schwefelkupfer unveränderte Flitter erkennen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist gelb und riecht nach Schwefelammonium. Hat man die Verbindung vorher mit einer Säure gekocht, so erfolgt die Fällung durch Schwefelwasserstoff augenblicklich; ihr ganzes Verhalten gegen Säuren und

Alkalien zeigt an, dass der Stickstoff nicht in der Form von Ammoniak darin enthalten sein kann.

Erhitzt man den Körper in einem Glasröhrchen, so schmilzt er zu einer braunrothen, dickflüssigen Masse, von welcher ein grünlicher Dampf weggeht, der sich in den kälteren Theilen des Glases als ölige Materie ansetzt, beim Erkalten krystallinisch wird und bei gelindem Erwärmen wegsublimirt, ohne etwas zu hinterlassen. Er riecht nach Benzoësäure. Nach fortgesetztem Erhitzen wird die flüssige Materie fest und verbrennt sehr schwer zu Kupferoxyd, was indessen das einzige Mittel ist, das Kupfer bei der Analyse ohne Verlust auf trocknem Wege in Oxyd zu verwandeln.

Der Körper ist wasserfrei; er besteht aus:

C	55,40	55,85	55,64	42 =	3210,27	55,80
H	4,00	4,07	4,05	36 =	224,63	3,91
N	8,80	9,13		6 =	531,12	9,23
O				3 =	300,00	5,21
CuO	25,03	25,70	25,99	3 =	1487,10	25,85
					5753,12	100,00

Bei der Bildung des Salicylimidkupfers aus Salicylimid treten, wie aus der Vergleichung der Formel des letzteren mit der des ersteren ersichtlich ist, 1 At. Salicylimid mit 1 Aeq. Ammoniak und 3 Aeq Kupferoxyd in der Art in Wechselzersetzung, dass die Bestandtheile von 1 Aeq. Ammoniak in die Zusammensetzung des Salicylimid eingehen und sich dafür 3 Aeq. Wasser ausscheiden, welche ihrerseits wieder durch 3 Aeq. Kupferoxyd ersetzt werden. Bei seiner Bildung aus salicyliger Säure treten zu 3 Aeq. derselben $= 3\ (C_{14}\ H_{10}\ O_3)$, 3 Aeq. Ammoniak. Es treten dafür 6 Aeq. Wasser aus, welche durch 3 Aeq. Kupferoxyd ersetzt werden.

Darüber, dass das Ammoniak nicht als solches in der Verbindung enthalten ist, kann kaum ein Zweifel herrschen, denn gegen die Annahme von fertig gebildetem Ammoniak spricht allzusehr das Verhalten der Verbindung gegen Säuren und Alkalien, darüber aber, ob das Kupfer als Metall oder als Oxyd in der Verbindung enthalten sei, lässt sich nicht so leicht entscheiden; denn wenn auch einerseits das Kupferoxyd sehr leicht reducirbar ist, und seinen Sauerstoff an den Wasserstoff des Ammoniaks abgegeben haben könnte, um denselben in Form von Wasser wegzuführen, so könnte dies eben so leicht durch den Sauerstoff der organischen Substanz geschehen sein. Von diesen Betrachtungen ausgehend, kann man mehrere rationelle Formeln aufstellen, worunter sich die letzte betrachten lässt als Benzamid, in welchem 2 At. Wasserstoff ersetzt wären durch 1 At. Kupfer, dessen Sauerstoff mit dem Wasserstoff als Wasser ausgetreten wäre: $C_{14}\ H_{12} \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ N_2 \end{matrix} \right. + Cu$; oder $C_{14}\ H_8\ O_2 + Cu\ N_2\ H_4$; oder $(C_{14}\ H_8\ O_2 + N_2\ H_4) + Cu$.

Salicylimid-Eisen. Man erhält diesen Körper, wenn man einerseits reine Eisenchloridlösung in Wasser mit soviel Weinsäure versetzt, dass sie einen starken Zusatz von Aetzammoniak verträgt, ohne Eisenoxyd fallen zu lassen, und andrerseits eine gesättigte, heiss bereitete Lösung von Salicylimid in Weingeist mit soviel Ammoniak versetzt, dass sie sich mit ihrem 30—40fachen Volum kalten Wassers mischen lässt, ohne trüb zu werden. Vermischt man beide Flüssigkeiten, so färbt sich alles augenblicklich blutroth, und nach einigen Secunden bildet sich ein flockiger, gelbrother Niederschlag, welcher zusehends dunkler, feuriger und körniger wird. Ist soviel der Eisenoxydlösung zugesetzt worden, dass alles Salicylimid gebunden werden konnte, so setzt sich der Niederschlag, nach beendigter Bildung desselben, sogleich zu Boden und hinterlässt die Flüssigkeit, aus welcher er sich absetzte, vollkommen durchsichtig und blutroth. Statt Salicylimid kann man auch salicylige Säure nehmen, nur dauert es etwas länger, ehe sich die Bildung des Salicylimid-Eisens zeigt.

Die klare Mutterlauge setzt nach 2 — 3 Monaten sehr kleine, dunkel violette, im Licht sehr stark glänzende Krystallchen ab, welche zerrieben ein rothbraunes Pulver geben.

Kocht man den entstandenen Niederschlag in der Mutterlauge, so wird er schmutzig braun; hat man ihn aber vorher mit kaltem Wasser gewaschen, so kann man ihn so lange kochen, als man will, ohne dass er seine feurig rothe Farbe verliert. Indessen wird er hierbei, so wie durch langes, fortgesetztes Auswaschen mit kaltem Wasser, doch in seiner Zusammensetzung verändert.

Der nur so lange ausgewaschene Niederschlag, bis das Wasser hellgelb abfloss, sieht im lufttrocknen Zustande dunkel feurigroth aus, ähnlich dem Eisenoxyd, und ist, obwohl von etwas körnigem Ansehen, doch ziemlich leicht. In Weingeist löst sich derselbe theilweise zu einer dunkel blutrothen Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser die Verbindung von hellerer Farbe und einem stärkeren Eisengehalt (man erhielt 29,5 p. c. Eisenoxyd) niedergeschlagen wird. Die darüber stehende roth gefärbte Flüssigkeit giebt mit essigsaurem Kupferoxydammoniak keinen krystallinischen Niederschlag von Salicylimidkupfer, sondern nur einen schmutzig grünlich-grauen, flockigen Niederschlag. Sehr verdünnte Salzsäure verändert den Niederschlag in der Kälte nicht, allein etwas concentrirtere und warme löst ihn zu einer gelben Flüssigkeit, und bei dem Kochen scheidet sich salicylige Säure aus. War die Salzsäure statt mit Wasser mit Weingeist verdünnt, so löst sich der Niederschlag schon in der Kälte und giebt nach kurzer Zeit mit Platinchlorid einen reichlichen Niederschlag von Platinsalmiak.

Die wässrige Lösung mit Salzsäure giebt mit Schwefelwasserstoffwasser

in einem verschlossenen Glas nach einiger Zeit einen Niederschlag von Schwefel. Mit Kaliumeisencyanür giebt sie nach einiger Zeit Berlinerblau, und mit Kaliumeisencyanid färbt sie sich augenblicklich smaragdgrün und setzt nach einigen Stunden gleichfalls Berlinerblau ab. Goldchlorid giebt weder nach tagelangem Stehenlassen, noch bei dem Kochen einen Niederschlag, sondern bleibt klar und hellgelb. Mit Kalilauge gekocht, giebt die Verbindung reichlich Ammoniak, allein in der Kälte scheint sie nicht davon verändert zu werden.

Bei 100° getrocknet verliert die Verbindung nur wenig an Gewicht, so dass man den Gewichtsverlust nur als hygroskopisches Wasser annehmen kann. In stärkerer Hitze schmilzt dieselbe unter Ausstossung eines weissen Dampfes und hinterlässt zuletzt Kohleneisen, welches nur schwer zu reinem Oxyd verbrennt.

Die Analysen ergaben im Mittel:

C	60,566	42	=	61,22
H	4,306	36	=	4,28
N	8,567	6	=	10,13
O	7,103	3	=	5,72
$Fe_1 O_3$	19,458	1	=	18,65
	100,000			100,00

Salicylimid-Blei. Es giebt allem Anschein nach zwei verschiedene Bleiverbindungen des Salicylimids, allein es gelang bisher noch weniger als bei der Eisenverbindung, fest und bestimmt zusammengesetzte Körper zu erhalten.

Die eine Verbindung entsteht, wenn man eine Bleizuckerlösung mit ihrem zehnfachen Volum Weingeist mischt, erwärmt, und nachdem man ihr etwas Ammoniak zugesetzt hat, mit einer Auflösung von Salicylimid in Weingeist und etwas Ammoniak so lange vermischt, als der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder in der heissen Flüssigkeit auflöst. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit setzt sich ein schweres, hochgelbes, körniges Pulver ab, welches, mit kaltem Weingeist abgewaschen und getrocknet, wie ein dunkleres Chromgelb aussieht.

Die zweite Verbindung entsteht, wenn man eine Salicylimidlösung mit Ammoniak und Wasser vermischt und dann mit Bleizuckerlösung kalt niederschlägt. Sie ist hellgelb, flockig und im trocknen Zustande bei dem Reiben sehr elektrisch. *(Ann. der Pharm. XXXV. S. 241 — 276.)*

Ueber Döbereiners künstliches Ameisenöl, von Stenhouse.

Döbereiner erhielt dieses ölige Nebenprodukt zuerst bei Darstellung der Ameisensäure aus Zucker mittels Schwefelsäure und Braunstein. Bei dem Emmet'schen Verfahren (Destillation von Getreidekörnern mit Schwefelsäure) bildet es sich in ziemlicher Menge. Der Verf. fand, dass es sich auch aus Sägespänen u. s. w. durch Schwefelsäure bilde. Man erhält es am besten auf folgende Weise:

Gleiche Gewichte Waizenmehl oder Sägemehl und Schwefelsäure mit ihrem gleichen Vol. Wasser verdünnt werden in einer grossen Blase destillirt. Die Masse bläht sich nicht ganz auf. Ist der Retorteninhalt ganz verkohlt, so giesst man das Destillat unter Zusatz von eben so viel Wasser, als vorher, wieder zurück und destillirt fast zur Trockne. Das milchige, stark saure Destillat wird mit Kalkhydrat gesättigt und $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ abdestillirt, das so erhaltene Destillat aber ein- oder nach Erforderniss zweimal über Chlorcalcium rectificirt. 12 Pfund Mehl geben etwa 1 Unze Oel.

Das entwässerte Oel ist schwach grünlichgelb, klar, wird aber mit der Zeit roth und harzig. Es schmeckt und riecht durchdringend aromatisch, befleckt Papier nur vorübergehend, ist sehr entzündlich und mit heller Flamme brennbar, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Es kocht bei 168° und hat ein spec. Gew. = 1,1006 bei 16°. — Mit Kalium zersetzt es sich unter Gasentwicklung, Kalilauge wirkt nicht ein, Erhitzung mit Kalihydrat liefert ein braunes Harz. Jod wird ruhig aufgelöst. Salzsäure giebt in der Kälte eine rothe Färbung, in der Hitze wirkt sie zersetzend. Salpetersäure und Schwefelsäure wirken ähnlich. — Das Oel weicht von den ätherischen Oelen dadurch ab, dass es Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnisse des Wassers enthält. Es besteht nämlich aus:

C	62,59	61,87	62,55	5 =	382,175	62,94
H	4,37	4,37	4,46	4 =	24,959	4,11
O	33,04	33,76	32,99	2 =	200,000	32,95
	100,00	100,00	100,00		607,134	100,00

(Ann. der Pharm. XXXV. S. 301 — 304.)

Persoz über die gerichtliche Nachweisung des Arsens.

Die Methode von Marsh sagt dem Verf. nicht zu, weil das käufliche und destillirte Zink stets arsenhaltig sei, das von Arsen ganz befreite, oder aus reinem Zinkoxyd reducirte aber mit verdünnter Schwefelsäure gar kein Wasserstoffgas entbinde (während auf Zusatz eines arsenigsauren Salzes die

Wirkung sogleich beginne). Die übrigen Methoden scheinen ihm zu vielen Täuschungen durch die Anwesenheit organischer Substanz ausgesetzt zu sein. Er empfiehlt daher zwei neue, welche beide beruhen auf Zerstörung der organischen Substanz und gleichzeitiger Verwandlung des Arsens in Arsensäure, nachheriger Reduction der letztern zu arseniger Säure und Abscheidung dieser als Schwefelarsen.

1) Die verdächtigen Substanzen, in denen man weder organische Gifte, noch Quecksilber und Antimon mehr aufzusuchen hat, werden mit verdünnter Salpetersäure behandelt, bis die organische Substanz fast ganz zerstört ist, dann mit mehr Wasser verdünnt und gekocht, wobei die fettigen und harzigen Stoffe an die Oberfläche kommen. Letztere nimmt man ab, wäscht sie mit kochendem Wasser gut aus, verdampft alle Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz und behandelt sie, wenn sie dann noch braun gefärbt sind, nochmals mit Salpetersäure unter stetem Abdampfen, bis die Flüssigkeit orangeroth ist. Dann raucht man vorsichtig zur Trockne ab, mengt den Rückstand mit seinem $2\frac{1}{2}$fachen Gewichte reinen Salpeters, löst das Gemenge in heissem W. und dampft es von Neuem unter stetem Umrühren ab. Die erhaltene Masse wird dann allmählig in einen glühenden Porcellantiegel eingetragen, der Rückstand aber noch einmal für sich im Platintiegel durchgeglüht. Hierauf übergiesst man ihn in einer Retorte mit eben so viel Schwefelsäure dem Gewichte nach, als man Salpeter angewendet hatte, und erwärmt bis zu völliger Austreibung aller Kohlensäure und Salpetersäure. Das dabei erhaltene Destillat enthält stets etwas Chlorarsen, man dampft es ab und fügt den Rückstand von Arsensäure zu dem Retortenrückstande. Der Retortenrückstand wird in Wasser gelöst, mit schwefliger Säure in Ueberschuss versetzt und unter stetem Zusatz von schwefliger Säure gekocht, zuletzt aber der Ueberschuss der schwefligen Säure durch fortgesetztes Kochen wieder entfernt. Die erkaltete Flüssigkeit wird dann durch Schwefelwasserstoffgas gefällt; das erhaltene Schwefelarsen aber auf bekannte Weise weiter geprüft.

2) Die zweite Methode weicht darin ab, dass man die wie oben behandelte, mit Salpeter verpuffte Masse nicht durch Schwefelsäure zersetzt, sondern mit ihrem $1\frac{1}{2}$fachen Gewichte Salmiak mengt, pulverisirt und in einer Retorte zum dunkeln Rothglühen erhitzt. Es bildet sich dabei Chlorkalium, während aus der Arsensäure arsenige Säure reducirt wird und mit dem unzersetzten Salmiak sublimirt. Das Sublimat wird unmittelbar in salzsäuerlichem Wasser aufgelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. — Der Verf. rühmt sehr die Genauigkeit dieser beiden Methoden, welche er schon seit längerer Zeit zu Reinigung anderer Metalle von Arsenik anwende. *(Ann. de Ch. et de Ph. LXXIV. p.* 430—442.)

Ueber die fette Säure des Palmöls, von Frémy.

Sowohl durch Einwirkung der Schwefelsäure, als des Kali's auf Palmöl entsteht neben kleinen Mengen einer flüssigen Säure eine in weissen Blättchen (nach vorgängiger Erhitzung auf 300° in Wärzchen) aus Alkohol krystallisirbare, unverändert destillirbare fette Säure, Palmitinsäure, deren Zusammensetzung folgende ist:

C	75,1	75,2	75,38
H	12,4	12,4	12,90
O	12,5	12,4	11,92
	100,0	100,0	100,00

Das Silbersalz enthält 31,9—30,5 p. c. Silberoxyd, das Bleisalz 31,9 p. c. Bleioxyd; die organische Substanz in beiden besteht aus:

C	78,08	78,19	77,05
H	12,55	12,62	12,29
O	9,37	9,19	9,66
	100,00	100,00	100,00

Die Salze mit Alkalien sind schwerlöslich. Das unlösliche Ammoniaksalz enthält 72,93 C, 12,70 H, 3,0 N. Der palmitinsaure Aether krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 21°, besteht aus:

C	76,1	76,6
H	12,6	12,5
O	11,3	10,9
	100,0	100,0

Die Säure ist demnach = $C_{32}\ H_{64}\ O_3$ + aq.

Chlor wirkt erst bei 100° auf die Palmitinsäure; dieselbe wird unter Salzsäureentwicklung flüssig, später wieder zähe; dabei entstehen Verbindungen, in denen 1—16 At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt sind. Mit Hülfe directen Sonnenlichts geht die Wirkung noch weiter, vielleicht bis zu gänzlicher Entwasserstoffung; die spätern Produkte werden wieder fest und harzartig. Alle sind Säuren, wie es scheint von derselben Sättigungscapacität wie Palmitinsäure; ihre Salze halten Wasser zurück. *(Ann. der Pharm. XXXVI. S.* 44—49.)

Stenhouse über Palmöl und Cacaobutter.

Das Palmöl wird bekanntlich von selbst sauer; altes Oel enthält zuweilen bis $\frac{1}{3}$ freie Säure. Bei diesem Ranzigwerden wird das Oel, besonders am Lichte, weisser. Es lässt sich äusserst leicht (schon durch kohlensaures

Natron) verseifen. Das vom Verf. angewendete Oel schien sehr alt zu sein; es schmolz bei 37° C. In Bezug auf die darin enthaltene Säure bestätigt der Verf. Frémy's Resultate.

Die Palmölseife enthält Oelsäure und Palmitinsäure; man scheidet diese durch Salzsäure oder Weinsäure ab, löst sie in kochendem Alkohol auf und lässt krystallisiren. Durch 8—9maliges Umkrystallisiren und nochmaliges Verseifen erhält man die Palmitinsäure rein. Sie schmilzt dann bei 60° und besteht aus:

C	75,48	75,69	32 =	2446	75,67
H	12,41	12,48	64 =	399	12,33
O	12,11	11,83	4 =	400	12,00
	100,00	100,00		6668	100,00

Das Silbersalz besteht aus:

C	53,57	53,50	53,58	32 =	2446	53,35
H	8,63	8,64	8,54	62 =	387	8,44
O	6,35	6,41	6,43	3 =	300	6,54
AgO	31,45	31,45	31,45	1 =	1452	31,67
	100,00	100,00	100,00		4585	100,00

Das Barytsalz enthält 22,9 p. c. Baryt. — Die wasserfreie Säure ist also = C_{32} H_{62} O_3 und ihr Atomgewicht = 3133.

Der Verf. hat auch das Palmitin selbst aus dem Oele, von dem es nur wenige Procente beträgt, isolirt, durch Auspressen und mehrmalige Behandlung des Rückstands mit kochendem Alkohol (zu Entfernung des Oleins und der freien Fettsäure. Das darin unlösliche Palmitin wurde in heissem Aether gelöst und aus diesem mehrmals umkrystallisirt. Es ist dann neutral, schmilzt bei 48°, erstarrt nicht krystallinisch, sondern wachsartig, löst sich in Weingeist fast gar nicht, aber leicht in Aether; besteht aus:

C	76,58	76,78	76,65	35 =	2675	76,73
H	11,99	12,29	12,27	66 =	412	11,80
O	11,43	10,93	11,08	4 =	400	11,47
	100,00	100,00	100,00		3487	100,00

Wenn man es also als palmitinsaures Glycerin betrachten will, muss das Glycerin = C_3 H_4 O sein (und das gewöhnlich angenommene Glycerin C_6 H_{14} O_5 wäre dann ein unreines Hydrat). Dies stimmt auch mit der Zerlegung des Glycerins durch Braunstein und Schwefelsäure in Kohlensäure und Ameisensäure sehr gut überein.

Bei trockner Destillation giebt das reine Palmitin keine Fettsäure, wohl aber das Palmöl.

Nach Pelouze und Boudet enthielt Palmöl freies Glycerin; auch der Verf. konnte solches nach Sättigung der freien Säuren mit kohlensaurem

Natron durch Alkohol aus dem Produkte ausziehen, welches man durch Behandlung des Oeles mit heissem Wasser gewinnt. — Das Palmöl enthält ausserdem eine bläulich-grün gefärbte vegetabilische Substanz.

Die Cacaobutter, deren Schmelzpunkt der Verf. zu 30° fand und welche durch heissen Alkohol von dem nach Cacao riechenden Oele befreit werden kann, wird nicht leicht verseift. Das Gemenge der aus der Kaliseife abgeschiedenen Säure schmilzt bei 51°. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist erhält man reine, bei 69° schmelzende Stearinsäure, deren Analyse ganz dieselben Resultate gab, wie sie kürzlich erwähnt worden sind ($C_{68} H_{128} O_5$, $H_4 O_2$), nämlich im Mittel 76,8 C, 12,8 H, 10,4 O. Auch der bereits dargestellte Aether entsprach der von REDTENBACHER gegebenen Formel, nämlich er enthielt 77,3 C, 12,9 H, 9,8 O.

Die von der Talgsäure abgeschiedene unkrystallisirbare Säure giebt in der Hitze Spuren von Fettsäure, enthält also Oelsäure; ausserdem wahrscheinlich eine bei ungefähr 60° schmelzende Säure; vielleicht Margarinsäure. *(Ann. der Pharm. XXXVI. S. 50 — 59.)*

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung des Ameisenäthers, nach WÖHLER. Man übergiesst ein Gemenge von 10 Th. Stärke und 37 Th. sehr feinem Braunsteinpulver in einer Retorte mit 30 Th. Schwefelsäure, 15 Th. Wasser und 15 Th. *spir. vini rectificatiss.* und destillirt bei mässiger Wärme so lange, als das Destillat noch Aether enthält. Derselbe wird dann zweimal mit Chlorcalcium im Wasserbade rectificirt. KOLBE bemerkte dabei, dass, wenn Stücke geschmolzenen Chlorcalciums mit dem schon einmal rectificirten Aether in Berührung geblieben waren und sich z. Th. aufgelöst hatten, der Aether eine gelbe Farbe annahm und an den Wänden farblose, kleine, sehr scharfe Krystalle absetzte, Die Farbe (von Eisenchlorid?) verschwand gewöhnlich bald wieder. Die Krystalle sind vielleicht die Verbindung von Chlorcalcium mit Alkohol. *(Ann. der Pharm. XXXV. S. 238.)*

Darstellung des *Liq. ferri mur. oxydati*, nach DUFLOS. Der Verf. lobt die BETTE'sche Methode, sagt aber, man komme auf folgende Art auch zum Ziele; nicht Alkali, sondern Bildung eines basischen Salzes sei Ursache der Unlöslichkeit des Niederschlags in Essigsäure. Man löse 9 Th. gereinigtes kohlensaures Natron in der 20fachen Menge kaltem Wasser, giesse dazu unter Umrühren mit einem Glasstabe 6 Th. Eisenchloridlösung von 1,5 spec. Gew., welche man mit gleichviel Wasser verdünnt hat, lasse absetzen, ziehe die klare Flüssigkeit mittels eines Glashebers ab und giesse endlich das Dicke auf ein genässtes Seihetuch von dichter weisser Leinwand. Die trübe Flüssigkeit wird so oft zurückgegossen, bis sie endlich klar abläuft. Man lässt hierauf abtropfen, süsst den Rückstand einige Male mit destill. Wasser aus und lässt ihn endlich auf einem Ziegelsteine ohne Anwendung künstlicher Wärme so weit austrocknen, bis dessen Gewicht nur noch etwa

8 Theile beträgt. Das also gewonnene feuchte Eisenoxydhydrat wird nun in einem passenden Gefässe mit 4 Theilen concentrirtem Essig übergossen, das Ganze mit einem Glasstabe umgerührt und bis zur vollständigen Auflösung kalt digerirt. *(Arch. der Pharm. XXIII. S.* 308—309.)

Darstellung des *Hydrarg. oxydul. nigr.*, nach Duflos. Man vermischt in einem passenden Präcipitirglase 1 Theil geistigen ätzenden Salmiakgeist *(Liq. Ammonii spirituosus Dzondi)* mit 12 Theilen höchst rectificirtem Weingeist, und setzt zu dieser Mischung unter Umrühren mit einem Glasstabe soviel salpetersaure Quecksilberoxydullösung *(Ph. Bor.)* zu, bis die Flüssigkeit auf Lackmuspapier schwach sauer reagirt. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn nach Abfluss der geistigen Flüss. einige Male mit destillirtem Wasser aus und trocknet ihn endlich zwischen Fliesspapier an einem mässig warmen Orte. Der trockne Niederschlag beträgt etwas mehr, als man Quecksilber in Arbeit genommen, ist vollkommen schwarz, giebt an verdünnte kalte Salzsäure nichts ab und gab in drei Versuchen 88,75, 88,9, 89,5 p. c. Quecksilberoxydul zu erkennen. *(Arch. d. Pharm. XXIII. S.* 309 — 310.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Hoffmann & Eberhardt

in

Berlin

Jägerstrasse No. 42, *Ecke der Oberwallstrasse*

empfehlen hierdurch ihr vollständig assortirtes Magazin:

pharmaceutischer, chemischer und physikalischer Geräthschaften und Apparate; meteorologischer, mineralogischer, geognostischer, mathematischer, optischer u. medicinisch-chirurgischer Instrumente.

Sie übernehmen die vollständige Einrichtung und Erneuerung von Apotheken, von Laboratorien und physikalischen Cabinetten für Gymnasien, Real- und Gewerbeschulen und ähnlicher Institute. Ein genaues, 84 Seiten haltendes, Preisverzeichniss über sämmtliche Verkaufsartikel, die sie nur in der grössten Vollkommenheit anfertigen lassen, ist von ihnen unentgeldlich in Empfang zu nehmen. Sie werden darauf bedacht sein, jeden Auftrag, durch die sorgfältigste Ausführung und stets im Interesse der resp. Herren Besteller zu realisiren.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

12. Decbr. 1840. № 54.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Kopp über Atomvolum und Isomorphismus. — Kopp über das spec. Gewicht chemischer Verbindungen. — Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure, von Dr. Schulze. — Ueber eine myrrhenähnliche Substanz, von Planche. — Ueber Guarana und Guaranin (= Coffein), von Berthemot und Dechastelus.

Kl. Mitth. Phosphorbereitung aus Knochen.

Kopp über Atomvolum und Isomorphismus.

Atomvolum nennt der Verf. den Quotient aus dem spec. Gewichte eines Körpers in sein Atomgewicht. Der Begriff des Atomvolums involvirt also Atomgewicht und Dichtigkeit, der der Dichtigkeit Masse und Volum. Der Begriff der Masse ist die Basis der Vorstellung von Atomgewichten; ein regelmässig begrenztes Volum ist ein Krystall.

Isomorphe (d. h. hier nur wirklich analog zusammengesetzte und gestaltete) Körper haben gleiches Atomvolum, d. h. ihre spec. Gew. verhalten sich wie ihre Atomgewichte, ihre kleinsten Theilchen sind auch gleich gross.

Dieses Gesetz bestätigt sich an folgenden Gruppen*: Gold und Silber (bei Annahme des Atomgew. 675,8 mit Regnault); Kalium und Natrium (bei Verdoppelung des Atomgewichts für letzteres); Zinnoxyd und Titansäure; Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Ilmenit; ferner Spinell, Gahnit, Chromeisenerz, Franklinit, Magneteisenstein; Kupferglanz und Silberkupferglanz; Antimonglanz und Auripigment; lichtes und dunkles Rothgiltigerz; Arsenikfahlerz (Tennantit) und Antimonfahlerz; Schwefelblei und Selenblei; Talkspath, Kalkspath, Bitterkalk, Mesitinspath, Eisenspath, Manganspath und Zinkspath; Arragonit, Junkerit, Strontianit, Witherit und Weissbleierz;

* Der Verf. legt hier meist Angaben über das spec. Gew. von Mineralien zu Grunde. Wir müssen in Betreff der speciellen Angaben auf die Originalabhandlung verweisen.

Schwerspath, Strontian und Bleivitriol; salpeters. Baryt, salpeters. Strontian, salpeters. Blei; molybdäns. Blei, wolframs. Blei, wolframs. Kalk; Olivenit und Libethenit; wasserfr. schwefels. Natron und schwefels. Silberoxyd; schwefels. Kupferoxyd und schwefels. Manganoxydul; schwefels. Zinkoxyd, schwefels. Magnesia und schwefels. Nickeloxyd; schwefels. Kali und chroms. Kali; die Doppelsalze von schwefels. Kali oder Ammoniak mit Alaunerde, Eisenoxyd und Chromoxyd; die Doppelsalze von schwefels. Kali oder Ammoniak mit Magnesia, Kupferoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Cobaltoxydul, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Nickeloxyd; Fluor- oder Chlorapatit und Grün- oder Braunbleierz; Diopsid, Hypersthen und Hedenbergit.

Sehr merkwürdig ist, dass die Abweichungen von genauer Uebereinstimmung der Atomvolumina dieser Gruppen proportional sind den Abweichungen der Winkel, welche dieselben Körper, unbeschadet des Isomorphismus, zeigen. Jede Aenderung der Form spiegelt sich im Atomvolum; so bei der Gruppe des Witherits, bei der des Schwerspaths, des Kalkspaths (wo mit Zunahme des Atomvolums der Polkantenwinkel abnimmt) u. s. w. Aus der Abnahme des spec. Gewichts durch die Wärme wäre dann auf die durch Mitscherlich nachgewiesene Winkeländerung der Krystalle durch Erwärmung erklärt; der Polkantenwinkel des Kalkspaths wird bei jedem Grad C Erwärmung um 13 Minuten stumpfer.

Es scheint nun hiernach, dass in isomorphen Verbindungen auch nur solche Körper sich vertreten können, welche gleiches Atomvolum haben. Es haben aber z. B. Baryt und Strontian, Magnesia und Kalk ungleiche Atomvolume. Merkwürdigerweise scheinen jedoch die Atomvolume der entsprechenden Metalle (wie sie sich aus den nach des Verf. Weise* aus ihren Verbindungen berechneten spec. Gewichten ihrer Verbindungen ergeben) gleich zu sein. Das Atomvolum des Bleis stimmt wieder nicht damit. Kupfer, Eisen, Mangan, Cobalt haben gleiche Atomvolume, aber Zink, Cadmium, Magnesium weichen sehr ab u. s. f. Also selbst bei der Annahme, dass in einigen Salzen die Oxyde, in andern die Metalle als nähere Bestandtheile zu betrachten seien, bleibt noch viel aufzuklären.

Wenn zwei Verbindungen isomorph sind, sind es darum nicht auch die Elemente. So haben Zinn und Titan ganz verschiedene Atomvolume, eben so Phosphor, Arsen und Antimon, Schwefel, Chrom u. s. f. Es haben Molybdänsäure, Wolframsäure, Schwefelsäure, Chromsäure gleiches Atomvol. aber von den Radikalen nur Wolfram und Molybdän. Platin, Palladium, Iridium und Osmium scheinen gleiches Atomvolum zu haben.

Analoge Verbindungen von Magnesia und Kalk, Kalium und Ammonium

---

* Vergleiche die unten folgende Abhandlung desselben.

einiger seiner anhydrischen Salze vorausbestimmen kann. Die Anwendung der Formeln für diese Art der Vorausbestimmung beschränkt sich also hier auf die Fälle, wo 1 Mischungsgewicht Säure mit 1 Mischungsgewicht Basis verbunden ist, und letztere aus 1 Mischungsgewicht Metall auf 1 Mischungsgewicht Sauerstoff zusammengesetzt ist.

Nun bezieht sich a und v also wieder auf das Metall selbst, nicht auf das Oxyd.

IX. Kohlensaure Salze.

$$D = \frac{A \,.\, 3{,}8 + a \,.\, 1{,}9}{\frac{A}{0{,}71} + v} = \frac{114{,}57 + a \,.\, 1{,}9}{42{,}21 + v}.$$

X. Schwefelsaure Salze.

$$D = \frac{A \,.\, 3{,}0 + a \,.\, 1{,}9}{\frac{A}{0{,}9} + v} = \frac{144{,}48 + a \,.\, 1{,}9}{52{,}98 + v}.$$

XI. Salpetersaure Salze.

$$D = \frac{A \,.\, 3{,}0 + a \,.\, 2{,}0}{\frac{A}{0{,}77} + v} = \frac{186{,}72 + a \,.\, 2{,}0}{80{,}91 + v}$$

Die Beantwortung der Frage: wann ist die Verbindung eines Metalls von grössserem specifischen Gewicht, wann von geringerem, als das Metall selbst? geschieht einfach so, dass man bei den untersuchten Verbindungsklassen den dort aufgestellten Formeln die Form giebt:

$$\frac{A\,x + a\,y}{V + \frac{a}{s}}$$

Hierdurch erhält man den Uebergangspunkt, die Dichtigkeit s, die, wenn sie dem Metall angehört, Gleichheit des specifischen Gewichts des letzteren und der betreffenden Verbindung bedingt. So z. B. findet man für die Verbindung von 1 Mischungsgewicht Metall mit 1 Mischungsgewicht Sauerstoff $s = 4{,}79 + 0{,}016\ a$. Diese Dichtigkeit s ist bei derselben Art von Verbindungen beinahe constant. So ist sie für die Oxyde mit 2 Mischungsgewichten Sauerstoff $= 4{,}79 + 0{,}008\ a$, so dass wir 4,8 als den Uebergangspunkt der Metalloxyde bezeichnen können. Um die Uebergangspunkte für die verschiedenen Verbindungsklassen zusammenzustellen, so sind sie für die Verbindungen von 1 Mischungsgewicht Metall mit 1 Mischungsgewicht

Sauerstoff	$4{,}79 + 0{,}016\ a$
Jod	$7{,}92 - 0{,}035\ a$
Brom	$5{,}34 - 0{,}008\ a$
Chlor	3,33.

Betrachten wir den Uebergangspunkt bei den Oxyden, so sehen wir, dass er mit der Gränze zwischen den sogenannten leichten und schweren Metallen zusammenfällt, welche bisher nur ungefähr und gewissermassen willkührlich bestimmt war, indem zwar die Eintheilung durch das verschiedene Verhalten beider Arten von Metallen angedeutet, die Gränze aber keineswegs durch ein bestimmtes Merkmal festgesetzt war. Dass also alle leichten Metalle ein geringeres specifisches Gewicht haben als ihre Oxyde, die schweren ein umgekehrtes Verfahren befolgen, ist ein Hauptunterscheidungszeichen zwischen beiden Abtheilungen.

Wenn in einer Klasse von Verbindungen (wie z. B. bei den Chloriden) das Metall in Hinsicht auf Dichtigkeit sich immer indifferent zeigt ($y = 1$ ist), so kann es, da es überhaupt keinen ändernden Einfluss auf die Dichtigkeit der Verbindung hat, auch keinen auf den Ausdruck für den Uebergangspunkt haben, und dieser ist alsdann allein von dem Einflusse des negativen, constanten Bestandtheils bedingt, und selbst eine constante Grösse.

Um zu sehen, wann die kohlensauren, schwefelsauren und salpetersauren Salze specifisch schwerer, wann specifisch leichter sind als die Metalle, aus deren Oxyd ihre Basis besteht, finden wir aus IX, X und XI als Uebergangspunkt

für die kohlensauren Salze die Dichtigkeit $2{,}71 + 0{,}021\ a$;
- - schwefelsauren - - - $2{,}72 + 0{,}056\ a$;
- - salpetersauren - - - $2{,}31 + 0{,}021\ a$.

Will man aber wissen, wie schwer ein Oxyd sein müsse, um mit gleichviel Mischungsgewicht Säure ein Salz zu bilden, welches dem Oxyd an specifischer Schwere gleichkomme, so geben uns die Formeln VI, VII, VIII als die Uebergangspunkte

für die kohlensauren Salze die Dichtigkeit $1{,}30 + 0{,}031\ a$;
- - schwefelsauren - - - $1{,}77 + 0{,}019\ a$;
- - salpetersauren - - - $1{,}54 + 0{,}017\ a$;

und auch hier wieder ist das Salz specifisch leichter als das Oxyd, wenn dies letztere eine grössere Dichtigkeit hat als die zugehörige von den eben aufgestellten, und umgekehrt.

Selten hat ein Oxyd ein so geringes specifisches Gewicht, wie die zuletzt gegebenen Zahlen, und deshalb sind im Allgemeinen die kohlensauren und salpetersauren Salze leichter als die Oxyde, aus denen sie entstehen.

Bei der Berechnung einer Verbindung nach der Formel $D = \frac{A\,x + a\,y}{V + v}$ hat das specifische Gewicht des Metalls (in v) zwar einen Einfluss auf die Dichtigkeit der Verbindung; dieser Einfluss ist aber nur mehr oder weniger gering, je nach der Grösse V. Man kann deshalb auch umgekehrt nicht

Für jede Klasse von Verbindungen folgen zwei Formeln; die erste allgemein, die zweite für die Verbindungen aus gleichen Mischungsgewichten beider Bestandtheile, als bei weitem die häufigsten, gültig. Zur Bezeichnung der Columnen sind stets folgende Zeichen beibehalten: α giebt das Verhältniss, in welchem die Mischungsgewichte beider Bestandtheile mit einander verbunden sind: β den Beobachter und γ das von demselben beobachtete spec. Gewicht; δ giebt das spec. Gewicht, gefunden nach der der jedesmaligen Tabelle vorausgehenden Formel; ε das specifische Gewicht einer analogen Mengung, in den Fällen, wo beide Bestandtheile ihrer Dichtigkeit nach bekannt sind.

I. Oxyde.

Allgemeine Formel: $$D = \frac{A \,.\, 11{,}0 + a \,.\, 1{,}3}{\frac{A}{0{,}43} + v}.$$

Formel für die Verbindungen von 1 Mischungsgewicht Sauerstoff und 1 Mischungsgewicht Metall: $$D = \frac{88{,}11 + a \,.\, 1{,}3}{18{,}42 + v}.$$

Auffallend ist, dass bei manchen Metallen die höheren Oxydationsstufen specifisch schwerer sind, als die niederen, während nach der Formel das Umgekehrte eintreten müsste. Aber manchmal entspricht auch hierin die Erfahrung der Formel, und es möchte jetzt noch schwer sein, ein allgemeines Gesetz für beide Fälle aufzufinden.

II. Schwefelmetalle.

Man sollte vermuthen, die Auffindung eines Gesetzes für die Dichtigkeit der Schwefelmetalle müsse am nächsten liegen, weil so viele von ihnen hinsichtlich ihres specifischen Gewichts genau bestimmt sind. Doch ist diese Klasse die einzige unter den hinsichtlich der Dichtigkeit genauer bekannten und hier untersuchten, wo die verschiedenen Combinationen der Beobachtungen so abweichende Werthe von x und y geben, dass sich keine Formel mit Sicherheit darauf baueu lässt.

III. Jodmetalle.

Allgemeine Formel: $$D = \frac{A \,.\, 1{,}6 + a \,.\, 0{,}1}{V + v}.$$

Formel für die Verbindungen von 1 Mischungsgewicht Jod mit 1 Mischungsgewicht Metall: $$D = \frac{202{,}35 + a \,.\, 0{,}1}{25{,}55 + v}.$$

IV. Brommetalle.

Allgemeine Formel: $$D = \frac{A \,.\, 1{,}8 + a \,.\, 0{,}8}{V + v}.$$

Formel für die Verbindungen von 1 Mischungsgewicht Brom mit 1 Mischungsgewicht Metall: $D = \frac{141{,}10 + 0{,}8\,a}{26{,}40 + v}$.

V. Chlormetalle.

Allgemeine Formel: $D = \frac{A \,.\, 2{,}5 + a \,.\, 1{,}0}{V + v}$.

Formel für die Verbindungen von 1 Mischungsgewicht Chlor mit 1 Mischungsgewicht Metall: $D = \frac{88{,}67 + a}{26{,}60 + v}$.

In den jetzt folgenden Formeln bezieht sich a und v nicht auf das Metall, sondern auf das Oxyd.

VI. Kohlensaure Salze.

Allgemeine Formel: $D = \frac{A \,.\, 1{,}3 + a \,.\, 1{,}7}{\frac{A}{1{,}0} + v}$.

Formel für die Verbindungen von 1 Mischungsgewicht Kohlensäure mit 1 Mischungsgewicht Oxyd: $D = \frac{28{,}78 + a \,.\, 1{,}7}{22{,}14 + v}$.

VII. Schwefelsaure Salze.

Allgemeine Formel: $D = \frac{A \,.\, 0{,}9 + a \,.\, 1{,}4}{V + v}$.

Formel für die Verbindungen von 1 Mischungsgewicht Schwefelsäure mit 1 Mischungsgewicht Oxyd: $D = \frac{36{,}13 + a \,.\, 1{,}4}{20{,}38 + v}$.

VIII. Salpetersaure Salze.

Allgemeine Formel: $D = \frac{A \,.\, 2{,}0 + a \,.\, 2{,}2}{\frac{A}{0{,}77} + v}$.

Formel für die Verbindungen von 1 Mischungsgewicht Salpetersäure mit 1 Mischungsgewicht Oxyd: $D = \frac{108{,}46 + a \,.\, 2{,}2}{70{,}50 + v}$.

Die einfach sauren Verbindungen in den drei letzten Klassen lassen sich noch anders betrachten, nämlich zusammengesetzt aus 1 Mischungsgewicht Metall einerseits, und einer Verbindung von 1 Mischungsgewicht Säure mit 1 Mischungsgewicht Sauerstoff andererseits. Diesem nach wäre ein Mischungsgewicht Metall verbunden in den kohlensauren Salzen mit einem hypothetischen Körper vom Mischungsgewicht 30,15; in den schwefelsauren mit einem vom Mischungsgewicht 48,16; in den salpetersauren endlich mit einem vom Mischungsgewicht 62,24. Wir wollen versuchen, Formeln aufzustellen, mittels deren man in dieser Voraussetzung aus dem Metall selbst das spec. Gewicht

Natrium und Silber haben stets sehr ähnliche Atomvolume (nicht aber Natrium mit Kalium und Ammonium). Nimmt man bei Kalium und Ammonium gleiche Atomvolume an, so müsste das spec. Gew. des Ammoniums = 0,4 sein; daraus wäre z. Th. das Aufschwellen des Ammoniumamalgams zu erklären.

Chlor, Jod und Brom haben gleiche Atomvolume (das spec. Gew. des flüssigen Chlors zu Grunde gelegt); gewiss auch Fluor und Cyan; das spec. Gewicht des erstern im flüssigen Zustande müsste also circa 0,73, das des letztern 1,034 sein; FARADAY giebt für comprimirtes Cyan in der That ungefähr 0,9 an.

Silber und Natrium scheinen für sich andere Atomgewichte zu haben, als in ihren Verbindungen; Silberoxyd steht bei Natron, Silber aber bei Gold, Natrium bei Kalium. Diese Schlüsse kommen bekanntlich mit den neuerdings auf andere Weise für diese Körper gewonnenen überein.

Dimorphe Körper haben wahrscheinlich auch zwei verschiedene Atomvolume. Die spec. Gew. in den verschiedenen Gestalten weichen nicht sehr ab. Dimorphismus kann daher überall eintreten, wo zwei Krystallsysteme nahe dasselbe Atomvolumen erfordern und die Differenz nicht grösser ist, als dass sie durch den Einfluss der Wärme hervorgebracht werden kann. *(Ann. der Pharm. XXXVI. S. 1—32.*

KOPP über das spec. Gewicht chemischer Verbindungen.

Die vorige Abhandlung macht es nöthig, auch von dieser früher erschienenen Abhandlung des Verfassers ebenfalls mit Weglassung der speciellen Zahlenbelege, wenigstens den allgemeinen Gang anzudeuten, damit ein vollständiges Bild der Untersuchungen des Verf. entstehe.

Das spec. Gewicht der chemischen Verbindungen ist notorisch nicht auf gleiche Art zu finden, wie das der Gemenge.

Sei A das Mischungsgewicht, S das specifische Gewicht des negativeren; a, s dieselben Eigenschaften des positiveren Bestandtheils (des Metalls). Wir wollen noch die Grössen $V = \frac{A}{S}$ und $v = \frac{a}{s}$ einführen. Dann ist das specifische Gewicht der Mengung $d = \frac{A + a}{V + v}$. Es gehe nun diese Mengung in eine chemische Verbindung über, wo sich die Dichtigkeit ändert; aus d werde D. Es fragt sich also, in welchem Verhältnisse d zu D stehe, oder welches der Coëfficient sei, der, mit d multiplicirt, D hervorbringe.

Es scheint am einfachsten und sachgemässesten, die Aenderung von d als durch beide Bestandtheile verursacht anzusehen, also jedem Bestandtheile

einen Einfluss auf die Dichtigkeit beizulegen. Bezeichne x den Einfluss des negativeren Bestandtheils, y den des positiveren. Es erscheint eben so nahe liegend, dass der Einfluss jedes Bestandtheils mit der Masse desselben wachsend, aber auf die beiden Bestandtheile wirksam und vertheilt zu betrachten sei. In dieser Voraussetzung nimmt der ändernde Coëfficient die Gestalt $\frac{Ax+ay}{A+a}$ an, und es wird $D = d \cdot \frac{Ax+ay}{A+a} = \frac{Ax+ay}{V+v}$.

Es wurde bisher angenommen, das spec. Gewicht beider Bestandtheile sei bekannt. Oft ist dies aber nicht der Fall, z. B. in den Oxyden bei dem Sauerstoff. Mit Hülfe der Formel für die Dichtigkeit einer Mengung auf das unbekannte spec. Gewicht zu schliessen, führt zu Widersprüchen. Führt man jedoch in die letzte Formel $\frac{A}{z}$ statt V ein, wo auch z unbekannt, aber constant ist, so sind in $D = \frac{Ax+ay}{\frac{A}{z}+v}$ drei unbekannte Grössen, welche aufzufinden man mehrere Beobachtungen, in welchen d, a, v, D bekannt sind, zu Hülfe nehmen muss. Das so gefundene z kann jedoch nicht für das genaue spec. Gewicht angesehen werden, indem auf der einen Seite der Gleichung, wo v in den meisten Fällen nur klein ist, sich x, y, $\frac{1}{z}$ bedeutend ändern können, während D nur wenig dadurch verändert wird.

Uebrigens scheinen in derselben Klasse analoger Körper, z. B. in allen Metalloxyden, x, y und z dieselben, constanten Werthe zu haben.

Was die Herleitung von x, y, z betrifft, so ist Folgendes zu bemerken: Aus allen Beobachtungen derselben Klasse diese Grössen mittels der Methode der kleinsten Quadrate herzuleiten, schien nicht räthlich, indem die Angaben über die Dichtigkeit desselben Körpers zu unbestimmt von einander abweichen, und auch die Dichtigkeit je nach dem Aggregationszustande variirt; so dass jetzt noch auf eine ganz genaue Auffindung zu verzichten ist. Aus je drei Beobachtungen kann man x, y, z herleiten, und je drei andere Beobachtungen derselben Klasse geben zwar x, y und z etwas verschieden, jedoch nur selten so bedeutend abweichend, dass Beobachtungsfehler nicht die Ursache sein könnten. Die im Mittel aus mehreren solchen Combinationen gefundenen Werthe von x, y, z für jede Klasse sind es, die in Folgendem enthalten sind.

Noch ist zu bemerken, dass, da die zu untersuchenden Verbindungen meistens aus gleichen Mischungsgewichten beider Bestandtheile zusammengesetzt sind, V und v dann Mischungsgewicht, getheilt durch spec. Gewicht (Atomvolumen), bedeuten.

aber auch harzähnlichen Substanz aus, welche sich aber auch in Wasser klar auflöst. Also wieder Myrrhodin.

Das durch Alkohol dargestellte Myrrhoidin ist dem *Gummi arabicum* ähnlich, von bitterem und scharfem Geschmack; es ist gleich leicht in W., Alkohol und Aether löslich, auch im Terpentinöl. Olivenöl nimmt selbst in der Wärme nicht einmal den Geschmack an. Papier wird vom Myrrhoidin befleckt; das M. bildet auf geleimtem Papiere einen glänzenden firnissartigen Ueberzug. In der Wärme schmilzt das Myrrhoidin. Die wässrige Lösung ist neutral, sie wird von bas. essigsaurem Blei, salpetersaurem Silber, Kupfervitriol, Zinnchlorür nicht, vom Eisenvitriol kaum getrübt. Gallustinctur und reiner Gerbstoff geben weisse, in Alkohol lösliche Niederschläge. — In Aetzkali und Aetzammoniak löst sich das Myrrhoidin auf, die Lösung wird durch Salpetersäure grün. Salzsäure löst es mit weingelber, später brauner Farbe unter aromatischem Geruche auf. Wasser fällt diese Lösung in zähen Filamenten, welche Geschmack und Löslichkeit in Alkohol des Myrrhoidins zeigen, aber die Neigung zur Hydratbildung dergestalt verloren haben, dass die alkoholische Lösung durch Wasser gefällt wird. Reine conc. Schwefelsäure löst das Myrrhoidin ohne Entwicklung schwefliger Säure mit der Farbe des Perubalsams auf; durch Verdünnung mit Wasser wird die Flüssigkeit schmutzigweiss und setzt gleichgefärbte Flocken ab. Kalte Salpetersäure löst das Myrrhoidin ebenfalls ruhig auf; die gelbe Lösung wird durch wenig Wasser trübe, durch mehr wieder klar, von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird sie nicht verändert. (*J. de Pharm.* 1840. *Aout. p.* 501 — 509.)

Ueber Guarana und Guaranin (= Coffein), von Berthemot und Dechastelus.*

Als Hauptresultat dieser Arbeit muss angesehen werden, dass das von Th. Martius entdeckte, von Trommsdorff untersuchte Guaranin nichts anders ist, als Coffein. Aus den unmittelbar folgenden Analysen von Martius wird man jedoch sehen, dass derselbe bereits vorher diese Identität durch die Elementaranalyse erkannt hatte. Aeussere Umstände hatten ihn bis jetzt noch nicht veranlasst, diese Bemerkung zu veröffentlichen. — Als

---

* Die naturhistorische Notiz von Virey über dieses aus dem Samen der *Paullinia sorbilis* durch Zerquetschung, theilweise Röstung und Anknetung mit W. zu Kuchen bereitete tonische Gewürz der Guarani-Indianer am Ufer des Uruguay übergehen wir, da sie nur das durch Martius Bekannte giebt. In Betreff der frühern Arbeiten von Th. Martius und Trommsdorff über Guarana und Guaranin verweisen wir auf C. 1831. S. 740—747.

allgemeines Resultat der von den Verf. über die Zusammensetzung des Guaranin (der ganze geröstete Samen der *Paullinia sorbilis*) ergiebt sich, dass dasselbe enthält: Faser, Gummi, Stärkmehl, ein grünliches fettes Oel, Gerbsäure (Eisen grün fällend) und Coffein. Letztere beide sind zu einer an sich in Wasser und Aether löslichen, auch aus diesen Auszügen des Guarana von selbst krystallisirenden Verbindung vereinigt, die aber bei längerer Einwirkung der Luft, durch Abdampfen (auch z. Th. durch das Rösten bei Bereitung des Guarana selbst) in eine unlösliche, nicht mehr krystallisirbare, harzige Form übergeht. Durch Alkohol allein lässt sich das gerbsaure Coffein vollständig ausziehen und dann durch Behandlung mit Kalk oder Bleioxydhydrat zerlegen.

Durch kaltes Wasser wird das Guarana bei kurzer Berührung nicht sichtlich verändert; durch längere Maceration wird eine Art von Schimmelbildung begleiteter Gährung eingeleitet. Wiederholte Infusion mit concentrirtem Wasser giebt bräunlichgelbe, sauer reagirende, durch Leimlösung fällbare, Eisensalze grünende Flüssigkeiten. Durch Abdampfung erhält man ein dunkles Extract, welches beim Wiederauflösen ein röthliches, durch Behandlung mit Thierkohle ziemlich weiss werdendes, krystallinisches Pulver hinterlässt. Die Lösung enthält Gummi. — Der durch kaltes Wasser erschöpfte Rückstand quillt mit heissem Wasser bedeutend auf und giebt viel Stärkmehl zu erkennen.

Durch wiederholte Infusion mit heissem Alkohol entzieht man dem Guarana Fett, welches sich bei Destillation der Flüssigkeit abscheidet, und ein beim Abdampfen zurückbleibendes röthliches Extract, welches sich nur z. Th. in Wasser löst. Die Lösung verhält sich wie das wässrige Infusum; auch sie setzt ein krystallinisches, in Wasser und kochendem Aether lösliches Pulver ab. Der unlösliche Theil ist ziegelroth, wird beim Austrocknen braunroth und harzartig, löst sich kaum in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Kalilauge und concentrirten Säuren. Die alkoholische Lösung dieser Substanz giebt die Reactionen des Gerbstoffs. Durch Kochen mit Bleioxydhydrat erhält man einen röthlichen Niederschlag, der den Gerbstoff enthält; das Filtrat scheidet beim Abdampfen etwas Oel ab und giebt dann einen krystallinischen Rückstand.

Aether zieht zunächst ein grünlich-gelbes Oel aus. Kochender Aether giebt blassbraune Tincturen, welche ein Extract hinterlassen, das sich in kaltem Aether nicht mehr vollständig löst, weil es z. Th. das Wasser desselben anzieht. Die ätherischen Lösungen sind milchig und schwer zu filtriren, sie geben einen ähnlichen Absatz, wie das wässrige Infusum. — Dieser krystallinische Absatz besteht aus Anhäufungen feiner Nadeln, welche sich wenig in kaltem, gut in heissem Wasser lösen und daraus krystallisiren.

thode ihrer Bestimmung ist um so wichtiger, je bedeutender die Rolle, die sie für die Ernährung der Pflanzen spielt. Die Methode des Verf. gründet sich hauptsächlich auf folgende Beobachtungen: Die phosphorsaure Kalkerde und die phosphorsaure Magnesia sind in Essigsäure löslich; dagegen das phosphorsaure Eisenoxyd und die phosphorsaure Thonerde in derselben Säure unlöslich. Aus einer Auflösung von phosphorsaurer Kalkerde und phosphorsaurer Magnesia in Essigsäure wird durch Zusatz einer hinreichenden Menge einer Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd oder essigsaurer Thonerde, die Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd oder Thonerde vollständig gefällt. — In dem mit Salzsäure bereiteten sauren Extract der Ackererden ist gewöhnlich viel mehr Eisenoxyd und Thonerde, als der Quantität der Phosphorsäure entspricht. Wenn man daher in dem sauren Extract, nachdem alles Eisen auf die höchste Oxydationsstufe gebracht, die Säure durch Ammoniak übersättigt, und so Eisenoxyd, Thonerde und die phosphorsauren Verbindungen gefällt hat, so wird bei nachherigem Zusatz von überschüssiger Essigsäure und nach Erwärmung des Gemenges sämmtliche Phosphorsäure, mit Eisenoxyd und Thonerde verbunden, ungelöst bleiben, während alles Uebrige sich auflöst. Durch das verschiedene Verhalten des phosphorsauren Eisenoxyds und der phosphorsauren Thonerde zu einer Kaliauflösung ist die Möglichkeit gegeben, die quantitative Bestimmung vollständig zu machen, vorausgesetzt, dass über die Zusammensetzung jener Verbindungen das Nähere ermittelt sein wird.

Die Unauflöslichkeit des phosphorsauren Eisenoxyds und die Auflöslichkeit des entsprechenden Oxydulsalzes, im frischgefällten Zustande beider, in Essigsäure giebt ferner ein vortreffliches Mittel an die Hand, beide Oxydationsstufen von einander zu trennen. Man braucht nur die Auflösung derselben in Salzsäure mit der geeigneten Quantität einer Auflösung von phosphorsaurem Natron zu mengen, Essigsäure und Ammoniak in den geeigneten Verhältnissen hinzuzusetzen, zu filtriren und, nachdem das Eisen in der filtrirten Flüssigkeit in phosphorsaures Eisenoxyd umgewandelt, seine Quantität mit der auf dem Filter befindlichen zu vergleichen.

Bei der Analyse von Pflanzenaschen begegnen uns mancherlei Fälle, wo man von den obigen Principien Gebrauch machen kann. *(Journ. für prakt. Chem. XXI. S.* 387 — 389.)

Ueber eine myrrhenähnliche Substanz, von Planche.

Der Verf. fand diese Substanz, welche er Myrrhoide nennt, in einer alten Droguensammlung als reinste Myrrhe, der sie allerdings im Aeussern

völlig ähnlich ist. Sie bildet unregelmässige Thränen, theils warzig oder gestreift, undurchsichtig, braungelb, mit graulichem Staube bedeckt, theils braunroth, durchscheinend, glätter und von glasigem Bruche. Der Geruch der Myrrhe fehlt gänzlich, lässt sich wenigstens bei Stücken, welche ihn durch lange Nachbarschaft ächter Myrrhe angenommen haben sollten, durch blosse Eintauchung in verdünnten Alkohol entfernen. Der Geschmack ist bitter, unangenehm scharf pfefferartig, lange andauernd. Das Pulver ist gelblichweiss, geruchlos.

Wasser löst die Substanz klar und fast ohne Farbe auf, die Lösung setzt jedoch in der Ruhe etwa 3 p. c. einer nicht wieder in Wasser löslichen gelben, weichen Substanz ab. — Als man das Pulver mit seinem doppelten Gewichte Wasser zusammenrieb und die erhaltenen gleichmässigen, schleimigen Gemenge unter stetem Reiben mit circa 30 Th. kalten Wassers verdünnte, erhielt man eine fast durchsichtige, wenig gefärbte Flüssigkeit, aus der sich langsam in öligen Tropfen ein flüssiges Harz zu Boden senkte, während eine äusserst leichte, sehr voluminöse Substanz, dem Traganthschleim ähnlich, suspendirt blieb. Die Lösung ist übrigens sehr bitter und scharf, sie röthet Lackmus merklich; durch Alkohol wird sie in weissen Flocken gefällt und vollständig geklärt; in der Wärme und im Sonnenlichte wird sie trübe. Beim Abdampfen hinterlässt sie eine gelbe, durchscheinende, in kaltem Wasser wieder vollständig lösliche Substanz (unreines Myrrhoidin). — Das erwähnte weiche Harz ist ein Hydrat, in Wasser völlig unlöslich, in Alkohol löslich, von dem Geschmacke des Myrrhoids. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser nicht gefällt; beim Abdampfen scheidet sie das Harz wieder in öligen Tropfen ab. In Aether löst sich das Harz nicht. Der Verf. scheint es für Myrrhoidinhydrat zu halten.

Die durch dreimaliges Auskochen der gepulverten Substanz erhaltene Tinktur ist klar, setzt beim Erkalten nichts ab, giebt beim Abdampfen einen gelben, sehr bittern und scharfen, federziehenden, schmelzbaren, aber nicht entzündlichen Rückstand von Terpenthinconsistenz, welcher eine andere Bitterkeit als die der Myrrhe besitzt, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist (Myrrhoidin). — Der mit Alkohol erschöpfte Rückstand des Myrrhoids löste sich in Wasser vollkommen auf; beim Verdampfen hinterliess die Lösung eine fade, gummiartige Substanz, welche mit Wasser einen etwas weniger consistenten Schleim als *G. arab.* bildete (bei ächter Myrrhe findet das Gegentheil statt). Dieses Gummi beträgt 88 — 90 p. c. der ganzen Substanz, das Myrrhoidin 10 p. c. Das wässrige Extract des Myrrhoids enthält nur 7 p. c. Myrrhoidin.

Aether zieht in der Kälte Spuren einer öligen, Papier befleckenden,

mit grosser Sicherheit aus der Dichtigkeit einer Metallverbindung auf das spec. Gew. des Metalls schliessen, indem man in der Formel $D = \frac{Ax + ay}{V + \frac{a}{s}} s$ unbekannt setzt, wo $s = \frac{aD}{Ax + ay - DV}$ folgt. Welche Abweichungen sich ergeben, wenn man s auf diese Art aus verschiedenen Verbindungsarten sucht, ersehen wir aus Folgendem. Man findet:

aus der Dichtigkeit von	beobachtet durch	=	die Dichtigkeit von	=
Thonerde	Royer und Dumas	4,15	Aluminium	1,61
Bittererde	Karsten	3,20	Magnium	0,89
Süsserde	Ekeberg	2,97	Glycium	0,93
Kalkerde	Karsten	3,16	Calcium	1,15
Yttererde	Ekeberg	4,84	Yttrium	3,82
Strontian	Karsten	3,93	Strontium	2,37
Baryt	Karsten	4,73	Baryum	3,60

Ganz anders stellen sich viele dieser specifischen Gewichte heraus, wenn man sie, mit Zuhülfeziehung der in X gegebenen x, y, z aus den schwefelsauren Salzen, nach den Dichtigkeitsbestimmungen von Karsten, berechnet. Dann findet man

aus der Dichtigkeit von	=	aus der Dichtigkeit von	=
schwefelsaurer Thonerde	2,74	Aluminium	1,50
— Bittererde	2,61	Magnium	1,09
— Kalkerde	2,93	Calcium	2,13
schwefelsaurem Strontian	3,59	Strontium	3,35
— Baryt	4,20	Baryum	5,50

So stark differiren die aus verschiedenen Verbindungen gefundenen spec. Gewichte desselben Metalls. Um sich aber doch eine annähernd richtige Idee von der noch unbekannten Dichtigkeit der letzten fünf Metalle machen zu können (denn einige ungefähre Angaben über Strontium und Baryum sind zu unsicher, als dass man sie berücksichtigen dürfte), kann man aus den Berechnungen nach den Oxyden und den schwefelsauren Salzen das Mittel nehmen.

Zur Controlle sind nun in Folgendem aus diesen Mitteln nach den oben gegebenen Formeln die Dichtigkeiten einiger Verbindungen berechnet, und mit den durch Versuche gefundenen verglichen.

Sauerstoff und	beob.	ber.
Aluminium	4,15	4,11
Magnium	3,20	3,38
Calcium	3,16	3,71
Strontium	3,93	4,30
Baryum	4,73	5,29

Schwefelsäure und	beob.	ber.
Thonerde	2,74	2,75
Bittererde	2,61	2,57
Kalkerde	2,93	2,80
Strontian	3,59	3,33
Baryt	4,20	4,04

Chlor und	beob.	ber.
Calcium	2,04	2,79
Strontium	2,80	3,15
Baryum	3,70	3,77

Kohlensäure und	beob.	ber.
Kalkerde	2,70	2,81
Strontian	3,62	3,43
Baryt	4,30	4,28

Salpetersäure und	beob.	ber.
Strontian	2,89	2,84
Baryt	3,18	3,37

Diese Vergleichung zeigt, dass, wenn auch die gefundenen specifischen Gewichte von Magnium, Calcium, Strontium und Baryum nicht als genau anzusehen sind, doch die Atomvolumina der beiden ersteren und der beiden letzteren unter einander gleich sind. *(Pogg. Ann. XLVII. S. 133—153.)*

Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure, von Dr. Fr. Schulze.*

Die Bestimmung der Phosphorsäure bei agronomischen Untersuchungen, wie bei Analysen von Ackererden, Mergeln, Modern, Pflanzenaschen u. s. w., hatte bisher besonders darum so grosse Schwierigkeiten, weil man in den angeführten Fällen denselben in ihren Verbindungen mit Kalkerde, Magnesia, Eisenoxyd und Thonerde zugleich begegnet. Eine leichte und sichere Me-

* Die Unlöslichkeit des phosphorsauren Eisenoxyds in Essigsäure und essigsauren Natron ist bereits von Wackenroder, C. 1838. S. 674, als brauchbar zu quantitativer Bestimmung der Phosphorsäure bezeichnet worden.

Anm. der Red.

Die Lösung reagirt sauer, färbt sich beim Abdampfen bräunlichroth und giebt ein dem alkoholischen ähnliches Extract. In Alkohol löst sich die Substanz, krystallisirt aber nicht daraus. Am besten geschieht dies aus Aether. — Der in Aether unlösliche, wie es scheint hydratisirte, Theil des ätherischen Extracts löst sich vollständig in alkoholhaltigem Wasser und krystallisirt daraus zum Theil, z. Th. scheidet er sich als zähe hydratische Masse ab. — Alle diese verschiedenen Absätze lassen sich durch Bleioxydhydrat in gerbsaures Blei und eine krystallinische Substanz zerlegen, und erscheinen daher nur als Modificationen einer Verbindung der letztern mit Gerbsäure. — Die Verbindungen der Gerbsäure mit Chinin, der Gallussäure mit Emetin, der Meconsäure mit Morphin zeigen ein ähnliches Unlöslichwerden und färben sich ähnlich beim Abdampfen ihrer Lösungen u. s. w. Merkwürdig ist die so leichte directe Ausziehbarkeit des gerbsauren Salzes (eines Bitannats) aus dem Guarana; sie scheint auf stark basische Natur des Guaranins zu deuten — aber, abgeschieden, vermag sich dasselbe nicht mit andern Säuren zu verbinden.

Um das Guaranin oder Coffein darzustellen, kocht man das gepulverte Guarana wiederholt mit Alkohol aus, fällt die vereinigten Auszüge durch Kalkmilch oder Bleioxydhydrat, lässt absetzen, decantirt, wäscht mit kochendem Alkohol aus, destillirt die vereinigten Flüssigkeiten, verdünnt den Rückstand mit Wasser, filtrirt das Oel ab und lässt krystallisiren. Durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle reinigt man das Produkt. Zuweilen vorhandene Spuren von Kupfer, welche eine grünliche Färbung bedingen, nimmt man durch etwas Salzsäure weg. — Das so erhaltene Guaranin hat alle Eigenschaften des Coffeins. Eine Analyse gab 49,62 C und 5,57 H. — Merkwürdig ist das Vorkommen des Coffeins in drei Pflanzen verschiedener Familien, dem Caffee *(Rubiac.)*, dem Thee *(Camelliac.)* und der *Paullinia sorbilis (Sapindac.)*. *(J. de Pharm.* 1840. *Aout. p.* 518—531.)

Th. Martius hat im Juni 1837 gefunden, dass das krystallisirte Guaranin bei 100° 1 Aeq. Wasser (8 p. c.) verliert. Das sublimirte Guaranin, in Gestalt eines feinen Schnees, besteht aus:

	Martius		Jobst*			
C	49,471	49,887	49,926	50,595	8 = 611,48	49,80
H	5,135	5,144	5,197	5,272	10 = 62,39	5,08
N	29,348	29,084	—	—	4 = 354,08	28,83
O	—	—	—	—	2 = 200,00	16,29
					1227,95	100,00

also $C_8 H_{10} N_4 O_2$ + aq, wie das Coffein. *(Ann. d. Ph. XXXVI. S.* 93—95.)

* In Liebig's Laboratorium ausgeführt.

Kleinere Mittheilungen.

Ueber Phosphorbereitung aus Knochen, von Leykauf. Bekanntlich entbinden sich bei der ersten Destillation des Phosphors aus saurem phosphorsauren Kalk viele Gase, welche Phosphor enthalten. Diese Gase sind anfangs Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserdampf, endlich aber Phosphorwasserstoff, welcher letztere sich an der Luft entzündet und verbrennt. Durch diesen Verbrennungsprocess geht viel Phosphor verloren. Man kann diesem Uebelstand theilweise vorbeugen, wenn man das Gemenge von saurem phosphorsauren Kalk und Kohle (einige Antheile Schwefelsäure eingerechnet) stark erhitzt, ehe man es destillirt. Gewöhnlich geschieht dies in einem kupfernen Kessel, in welchem die Masse so lange erhitzt wird, bis der Boden des Kessels roth glüht. Diese Temperatur reicht wohl hin, das Gemenge, wo es an dem Kessel anliegt, beinahe wasserfrei zu machen, aber das übrige enthält dann noch sehr viel Wasser (10—15 p. c.); daher muss, während der Kessel am Boden roth glüht, fleissig umgerührt werden, so dass es durchaus trocken wird und dann einzelne Klümpchen bildet. Gleich darauf muss man es in die Retorte bringen und den Phosphor überdestilliren. Am vortheilhaftesten wäre es, den sauren phosphorsauren Kalk nur mit sehr wenig Kohle (etwa 1 p. c.) zu vermischen, dann durch Glühen wasser- und schwefelsäurefrei zu machen und dann erst die übrige gut ausgeglühte Kohle zuzugeben. Gewöhnlich rechnet man auf 1 Theil sauren phosphorsauren Kalk im trocknen Zustande $\frac{1}{4}$ Kohle, was hinreicht, wenn die Kohle sorgfältig ausgeglüht war. Ist dies aber nicht der Fall, so muss man $\frac{1}{16}$ Kohle mehr nehmen (also $\frac{5}{16}$). In jedem Falle ist die Vorsicht zu gebrauchen, auf das Gemisch in die Destillationsretorten noch grob gestossene Kohle zu streuen, damit die Phosphoroxydtheile, welche mit dem Phosphor zugleich entstehen, zersetzt werden. *(J. f. pr. Ch. XXI. S. 317—319.)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Fortsetzung und Beendigung der Hayne'schen Arzneigewächse der Preuss. Pharmakopöe, herausgegeben von den Professoren **Brandt** und **Ratzeburg.**

Die unterzeichnete Buchhandlung ist zu der bestimmten Erklärung ermächtigt, dass an der Fortsetzung dieses wichtigen Werkes eifrig gearbeitet wird. Es erscheint noch vor Weihnachten die 21ste und 22ste Dekade. Alsdann fehlen nur noch sechs den 4ten, oder letzten Band beschliessende Dekaden (2 mit Dikotyledonen, 3 mit Monokotyledonen und 1 mit Akotyledonen), welche spätestens in $1\frac{1}{2}$ Jahren in den Händen des Abnehmers sein werden.

Berlin, November 1840. *August Hirschwald.*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

19. Decbr. 1840. № 55.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Ueber das Terpentinöl, von Deville. — Ueber Elektrolysis secundärer Verbindungen, von J. F. Daniell. — Ueber Bergamottöl, von Soubeiran und Capitaine.

Kl. Mitth. Chlorkalk und Schwefel.

Ueber das Terpentinöl, von Deville.

Der Verf. bestätigt im Allgemeinen die Resultate von Soubeiran und Capitaine, bedient sich jedoch etwas anderer Benennungen: das in dem festen Kampher enthaltene Oel nennt er Camphen, das daraus abgeschiedene Camphilen, das in dem flüssigen Kampher enthaltene Tereben, das daraus abgeschiedene Terebilen. Das Tereben entsteht nach ihm auch durch Behandlung von Terpentinöl mit Schwefelsäure, und daneben ein drittes isomeres Oel, das Colophen, welches aus seiner salzsauren Verbindung als Colophilen abgeschieden wird. Der Verf. endigt also alle primären Modificationen in en, die secundären in ilen.

Tereben. Die salzsaure Verbindung desselben entsteht bekanntlich als flüssiges Nebenprodukt bei Behandlung des Terpentinöls mit Salzsäuregas. In grösserer Menge erhält man es, wenn man Terpentinöl mit concentrirter Schwefelsäure langsam in einem Destillationsapparate mengt. Die Reactionshitze reicht hin, um das Tereben überzutreiben (zuweilen selbst die Dämpfe zu entzünden); später erhitzt man, um alles unter 200° Uebergehende zu sammeln; weiterhin geht Colophen über. Es entwickelt sich dabei viel schweflige Säure. — Das erste Produkt wird nochmals mit Schwefelsäure behandelt, dann durch kohlensaures Kali von schwefliger Säure, durch Chlorcalcium von Wasser befreit. Das einzige Zeichen, dass die Umwandlung des Terpentinöls in Tereben vollendet ist, ist das Verschwinden der Drehungskraft auf polarisirtes Licht. — Durch Destillation des flüssigen salzsauren Terebens mit Kalk kann man kein reines Produkt erhalten, 1) weil die flüssige Ver-

bindung stets Antheile der festen enthält; 2) weil man die Verwandlung des Terebens durch die Wirkung des Kalks in der Hitze in Terebilen nicht wird vermeiden können.

Das Tereben riecht angenehm, thymianartig, hat denselben Kochpunkt, wie das Terpentinöl, ein spec. Gew. = 0,864 bei 8°; das spec. Gew. des Dampfs ist = 4,812; die Zusammensetzung 88,5 C + 11,5 H, wie das Terpentinöl; die Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl ist Null. Behandelt man es direct mit Salzsäuregas, so erhält man eine flüssige Verbindung, von einem spec. Gew. = 0,902 bei 20°, welche 10,7 H, 78,3 C, 11,0 Cl enthält, also = $C_{20} H_{32} + ClH$. Die doppelte Menge Salzsäure ist in der durch Behandlung des Terpentinöls selbst mit Salzsäuregas sich bildenden flüssigen Verbindung enthalten. Der Verf. ist geneigt zu glauben, dass diese Verbindung ihr hohes spec. Gewicht und ihre Drehungskraft nur einem sehr grossen Gehalte an der festen Verbindung (über 50 p.c.) verdankt. Er hat durch mehrmalige rasche Destillation einer bei Behandlung des Terpentinöls mit Salzsäure bei — 15° entstandenen flüssigen Verbindung circa 30 p. c. festen Kampher abgeschieden; und die von Soubeiran und Capitaine untersuchte flüssige Verbindung war nur auf — 10° erkältet worden. — Ganz ähnlich verhalten sich die Verbindungen des Terebens mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff. Die direct aus Tereben gebildete bromwasserstoffsaure Verbindung ist eine farblose, schwach kampherartig riechende Flüssigkeit von 1,02 spec. Gew. und ohne Rotationsvermögen. Sie enthält 9,5 H, 68,6 C, 12,9 Br.; ist also = $C_{20} H_{32} + BrH$. Die aus dem Terpentinöl dargestellte Verbindung enthält stets grosse Antheile der festen, und ausserdem Bromtereben, wegen des im Bromwasserstoffgase (welches man sehr rein bei Behandlung von Terpentinöl oder Tereben mit unzureichenden Mengen von Brom erhält) oft enthaltenen freien Broms. Sie enthält 38,4 p. c. Brom, hat ein spec. Gew. = 1,279 bei 21° und ein gewisses Rotationsvermögen, wegen des Gehaltes an der Camphenverbindung. — Durch Behandlung des Terebens mit Jodwasserstoffgas (welches man sehr regelmässig entwickelt, wenn man in flüssige Hydriodsäure Jod und Phosphor, ersteres im geringen Ueberschusse, einträgt; die beim Apparate vorhandenen Korke müssen aber durch Eintauchen in Cautschuklösung vor der Einwirkung des Gases geschützt werden) erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit, welcher man das überschüssige Jod durch Alkohol, Quecksilber und dergl. entziehen und so eine farblose, an der Luft schnell wieder roth werdende Flüssigkeit von 1,084 spec. Gew. bei 21° erhalten kann, welche 8,2 H, 60,8 C, 31,0 J enthält, also = $C_{20} H_{32} + JH$ ist. Durch unmittelbare Behandlung von Terpentinöl mit Jodwasserstoff entsteht ebenfalls eine feste und eine flüssige Verbindung, beide können aber nicht getrennt werden.

Leitet man Chlorgas in Tereben, so erhält man, obgleich Anfangs die Reaction lebhaft ist, doch erst nach längerer Zeit unter sehr bedeutender Salzsäureentwicklung eine zähe, farblose, nach Verjagung des Chlorüberschusses eigenthümlich riechende Flüssigkeit von 1,36 spec. Gew. bei 15°; ohne Rotationsvermögen. Dieses Chlortereben enthält 4,7 H, 44,3 C, 51,0 Cl = $C_{20} H_{24} Cl_8$. Erwärmt man es bei steigender Temperatur, so wird es schwarz, entwickelt eine farblose, bei schneller Erhitzung jedoch erst rosenrothe, dann blaue, zuletzt schwärzliche Flüssigkeit und hinterlässt Kohle. Das Destillat besteht aus Chlortereben, salzsaurem Tereben und einer neuen Verbindung, dem Monochlortereben, welches man rein erhält, wenn man die Destillation unter kalihaltigem Wasser vornimmt und das Destillat durch Chlorcalcium trocknet. Diese Verbindung enthält 6,8 H, 59,1 C, 34,1 Cl, ist also = $C_{20} H_{28} Cl_4$. — Brom giebt mit Tereben unter Bromwasserstoffentwicklung eine rothe, durch Thierkohle ziemlich farblos werdende Flüss. von 1,978 spec. Gew. bei 20°, welche 2,9 H, 27,7 C und 69,4 Br enthält, also = $C_{20} H_{24} Br_8$ ist. In der Hitze verhält sich dieses Bromtereben ähnlich, wie das Chlortereben. — Mit Jod erhitzt sich das Tereben, und bei Ueberschuss des letztern erhält man eine dunkelgrüne undurchsichtige Flüssigkeit, ohne Absatz von Kohle oder Entwicklung von Jodwasserstoff. Erhitzt man mit Jodüberschuss, so erscheint Jodwasserstoffgas, und es destillirt neben Jod eine sehr zähe, veränderliche, in Berührung mit Kali seine schwarze Farbe verlierende Flüssigkeit über.

Das Tereben scheint unter ähnlichen Umständen, wie das Terpentinöl, kein Hydrat zu bilden; wenigstens geschieht dies nicht bei monatelangem Stehen mit Wasser. — Der Verf. bemerkt selbst, dass die von ihm angenommene Identität des Terebens mit der im flüssigen Terpentinölkampher enthaltenen Verbindung allerdings nicht direct bewiesen, aber bei der völligen Analogie der Bildung und der Gleichheit aller Eigenschaften mehr als wahrscheinlich sei.

Camphen ist in dem festen künstlichen Terpentinölkampher enthalten; es lässt sich nicht mit Gewissheit ermitteln, ob es dem unveränderten Terpentinöl identisch ist, da man es nicht ohne Veränderung abscheiden kann. — Eigenschaften und Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Camphens sind hinlänglich bekannt. Salpetersäure verwandelt dasselbe schwierig in einen weissen, krystallisirbaren, mit Basen gelbe Verbindungen gebenden Körper. — Bromwasserstoffsaures Camphen wird erhalten, wenn man die durch Behandlung von Terpentinöl mit Bromwasserstoffgas erzeugte braune rauchende Flüssigkeit durch Erwärmung von Säureüberschuss befreit und bei einer Temperatur unter 0° krystallisiren lässt, die angeschossenen Krystalle aber aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung ist der

salzsauren völlig ähnlich, besteht auch aus 7,95 H, 56,06 C, 35,99 Br $= C_{20} H_{32}, Cl_2 H_2$. Ihre alkoholische Lösung wird an der Luft roth durch frei werdendes Brom. Das Rotationsvermögen entspricht dem des Terpentinöls. — Jodwasserstoffsaures Camphen erhält man nicht rein. Die durch Behandlung von Terpentinöl mit Jodwasserstoff entstehende dunkelrothe, schwere, rauchende Flüssigkeit setzt auch nach Behandlung mit Kreide und Chlorcalcium in der Kälte keine Krystalle ab; durch Aetzkali, schwachen Alkohol u. s. w. kann man sie, unter Erhitzung von 2 — 3 p. c. überschüssigen Jods, entfärben. Sie enthält dann 6,45 H, 46,18 C, 47,37 J $= C_{20} H_{32}, J_2 H_2$. An der Luft absorbirt sie Sauerstoff, wird schwarz und setzt Jod ab; in der Wärme zersetzt sie sich sehr schnell. Das spec. Gew. ist 1,509 bei 15°; das Rotationsvermögen kann wegen des schnellen Undurchsichtigwerdens an der Luft nicht exact beobachtet werden. Diese Flüssigkeit ist offenbar ein Gemenge von jodwasserstoffsaurem Camphen und jodwasserstoffs. Tereben.

Chlor wirkt auf chlorwasserstoffs. Camphen sehr langsam ein; indessen erhält man doch zuletzt, fast ohne Salzsäureentwicklung, eine durch Chlorüberschuss gelb gefärbte Flüssigkeit, welche sich jedoch äusserst leicht in einen schwach nach Reinetten riechenden krystallisirbaren Körper unter sehr lebhafter Chlor- und Salzsäureentwicklung verändert. Dieser feste Körper, das Chlorcamphen, besteht aus 4,80 H, 44,26 C, 50,94 Cl $= C_{20} H_{24} Cl_8$. Die Flüssigkeit, aus welcher das Chlorcamphen entstand, ist jedenfalls $= C_{20} H_{24} Cl_8 + x\,ClH$. Das spec. Gew. des Chlorcamphens ist = 1,5 bei 8°, die Rotation = 0. Die Verbindung schmilzt bei 110 — 115°, ist nicht flüchtig, sondern zersetzt sich in der Hitze; es entwickelt sich Salzsäure, Kohle wird zersetzt und man erhält ein Destillat, welches enthält: Mechanisch übergerissenes Chlorcamphen, ein Gemenge von chlorwasserstoffs. Camphen und einer Verbindung $C_{20} H_{28} Cl_4$, ferner Chlortereben, Monochlortereben und chlorwasserstoffs. Tereben. Das Camphen geht also hier z. Th. in Tereben über.*

Terpentinöl absorbirt Chlor unter Erhitzung und Salzsäureentwicklung; bei gehöriger Vorsicht erhält man zuletzt eine zähe, farblose, bittersüss schmeckende, kampherartig riechende Flüssigkeit, welche 4,78 H, 44,34 C und 50,88 Cl enthält, also dem Chlortereben und Chlorcamphen isomerisch ist. Sie hat ein spec. Gew. = 1,36, wie Chlortereben, aber merkwürdiger-

---

* Auf natürlichen Kampher wirkt Chlor so ein, dass eine Flüssigkeit von der Schwere des Wassers und einem nicht unbeträchtlichen Rotationsvermögen nach Rechts entsteht, welche aber sehr leicht ihren Chlorgehalt lebhaft entwickelt und reinen Kampher zurücklässt.

weise ein Rotationsvermögen von 3° nach Rechts, bei 78 Millim. Dicke. In der Hitze verhält sie sich wie ein Gemenge von Chlorcamphen und Chlortereben; in den Produkten herrschen die flüssigen Terebenverbindungen beträchtlich vor, daher die Gesammtmasse flüssig erscheint. — Kochende Salpetersäure wirkt nur schwierig auf diese Chlorverbindung; Anfangs destillirt fester und flüssiger Kampher über, und nur zuletzt wird ein Theil in jener farblosen, mit Basen gelbe Verbindungen gebenden Krystalle verändert; in der Säure löst sich ein harzartiges Produkt auf.

Brom giebt mit Terpentinöl unter Bromwasserstoffentwicklung und Erhitzung eine dunkelrothe, schwere, zähe, rauchende Flüssigkeit; durch successive Behandlung mit Thierkohle, Kreide und Chlorcalcium erhält man zuletzt ein Produkt von 1,97 spec. Gewicht und derselben Zusammensetzung wie Bromtereben, nämlich 3,00 H, 27,93 C, 69,07 Br. Die Flüss. lenkt die Polarisationsebene ebenfalls nach Rechts ab.

Jod wirkt auf Terpentinöl gerade wie auf Tereben. — Fluorwasserstoff scheint nicht auf Terpentinöl zu wirken*, eben so wenig Fluorsiliciumwasserstoff. — Eisessig verbindet sich nicht mit Terpentinöl, jedoch mengen sich beide in der Wärme. Destillirt man Terpentinöl mit schwefels. und essigs. Kali, so gehen Essigsäure, schweflige Säure, Tereben und Colophon über. — Glasige Phosphorsäure färbt sich zwar blassroth mit Terpentinöl, scheint aber nur wenig einzuwirken. — Conc. Salpetersäure erhitzt sich bekanntlich mit Terpentinöl bis zur Entzündung. Unter den Zersetzungsprodukten fand der Verf. Essigsäure. Sehr verdünnte Salpetersäure verharzt das Terpentinöl durch anhaltendes Kochen; das gelbe Harz scheint mit Basen Salze zu bilden und Ameisensäure zu enthalten; während seiner Bildung entwickelt sich Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd. — Salpetrigs. Gas verwandelt Terpentinöl in eine schwärzliche, brüchige Harzmasse; zugleich destillirt ein rothes, zugleich nach Terpentin und bittern Mandeln riechendes Oel über. — Kohlensäuregas wirkt in der Kälte nicht auf Terpentinöl; aber in der Hitze wirken Terpentinöldampf und Kohlensäure so aufeinander, dass Wasser, Kohlenoxyd, Brenzöl und eine dem Aceton ähnliche nur aus C und H bestehende Flüss. gebildet wird. — Kali verbindet sich nicht mit Terpentinöl. Destillirt man jedoch letzteres über Aetzkali, so bleibt stets ein flockiger, schwärzlicher Rückstand. — Von der Einwirkung der Schwefelsäure (wasserfreie scheint nicht anders, als das Hydrat zu wirken) ist bereits beim Tereben gesprochen worden. Der Verf. erwähnt hier folgende Methode als die ergiebigste zur Terebenbereitung: Man mengt Terpentinöl in einem kalt gehaltenen Ballon mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Schwefelsäure, schüttelt stark um, lässt das zähe

* Vergl. Reinsch C. 1840. S. 506.

rothe Produkt 24 Stunden stehen, dekantirt dann den flüssigen Theil und erwärmt diesen für sich; er entwickelt schweflige Säure und bildet dann ein farbloses Gemenge von Tereben und Colophen.

Colophen heisst das Oel, welches in dem erst über 200° übergehenden Antheile der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentinöl erhaltenen Flüssigkeit enthalten ist. Man erhält es durch weitere Erhitzung der Rückstände von der Terebenbereitung, reinigt es durch Umdestilliren von Harz, und nur, wenn es kein solches mehr enthält, durch Rectification über einer Legirung von Antimon und Kalium von Schwefel. — Es ist im durchfallenden Lichte farblos, im auffallenden dunkel indigblau; ein Dichroismus, der sich auch bei seinen Verbindungen findet. Die Lösung des gelben Colophons in Aether erscheint unter gewissen Umständen grün. — Das Colophen hat bei 9° ein spec. Gew. = 0,94; es ist dem Terpentinöl isomerisch (die Analysen geben 11,6 H, 88,4 C); es kocht bei 310 — 315°, das spec. Gew. des Dampfs wurde = 11,13 gefunden, was jedenfalls zu hoch ist. — Seine Bildung hat man sich jedenfalls so zu erklären, dass zuerst das Terpentinöl in schwefels. Camphen und schwefels. Tereben zerfällt, letzteres sich aber (wenn es überhaupt existirt) sogleich wieder in Tereben und Schwefelsäure, z. Th. aber in Schwefel, schweflige Säure, Wasser und Kohle zerlegt; auch das schwefels. Camphen zerlegt sich in etwas höherer Temperatur ähnlich, aber das Camphen geht im Moment der Abscheidung in einen isomeren Körper, das Colophen, über, welches kein Rotationsvermögen hat und dem durch Behandlung des chlorwasserstoffs. Camphens mit Aetzkalk abgeschiedenen Camphilen ähnlich riecht. — Das Colophen bildet sich auch, wenn man Colophonium über freiem Feuer schnell destillirt; zugleich entwickelt sich Wasser und Kohle wird abgeschieden. Das übergegangene Colophen ist durch aufgelöstes Colophonium gelb gefärbt, erscheint daher unter den erwähnten Umständen nicht blau, sondern grün. Durch Destillation über Antimonkalium zerstört man zwar das Colophonium und entfärbt die Flüssigkeit, zugleich aber entsteht eine kohlenreichere Verbindung, welche auch nicht abgeschieden werden kann. Destillirt man Colophonium für sich über Antimonkalium, so entwickelt sich Wasserstoff und man erhält Colophen, gemengt mit jenem kohlenreicheren Körper. — In allen diesen Fällen der Destillation des Colophoniums bildet sich neben dem Colophen noch ein demselben isomerischer, flüssiger, nur in Folge aufgelösten Colophons eine schwache Rotation nach Rechts zeigenden Körper, welcher möglicherweise Tereben sein kann. Da das Colophon aus zwei Harzen besteht, kann hiernach jedes dieser Harze als Oxydationsprodukt eines andern isomeren Oeles betrachtet werden, und liefert demnach auch bei der Destillation ein anderes Produkt — das eine, Camphenoxyd, giebt Colophen; das andere, Terebenoxyd, Tereben.

Das Colophen absorbirt Salzsäuregas unter Erhitzung, durch Behandlung mit Kreide wird jedoch die Säure wieder völlig ausgezogen. Das rohe Produkt ist indigblau. — Chlor wird von Colophen unter Erhitzung absorbirt; es entsteht ein dem Colophonium ähnliches, chlorhaltiges, krystallisirbares, gelbes, in absolutem Alkohol lösliches Harz. Behandelt man dasselbe geschmolzen weiter mit Chlorgas, so entwickelt sich viel Salzsäure und man erhält eine hellgelbe, an Alkohol noch von dem erwähnten krystallisirbaren Harze abgebende Verbindung, welche bei weiterer Erhitzung Salzsäure, Kohle, Colophen und chlorwasserstoffs. Colophen zu geben scheint.

Man sieht also, wie das Terpentinöl durch Einwirkung starker Säure und der Salzbilder in isomere Körper zerfällt* und wie sich diese durch Einwirkung der Hitze auf ihre Verbindungen wieder verändern. Man kann aber nicht einmal einen der so erhaltenen Körper aus seinen Verbindungen mit Säuren durch Behandlung mit Kalk isoliren, ohne dass er in einen andern isomeren Körper, dessen Verschiedenheit an den Eigenschaften zuweilen freilich kaum nachzuweisen ist, übergehe. Dies haben schon Soubeiran und Capitaine gezeigt. Der Verf. bildet, wie gesagt, die Endungen der auf diese Weise entstehenden secundären Produkte auf ilen. — Camphilen nennt er also das Tereben von Soubeiran und Capitaine, nämlich den Oppermann'schen durch Destillation des festen Terpentinölkamphers mit Kalk abgeschiedenen, hinreichend bekannten Körper (Dadyl Blanchet und Sells). Er bemerkt nur noch, dass dasselbe mit Jodwasserstoff eine flüssige Verbindung giebt, mit Brom fest wird, übrigens bei dem gewöhnlichen Verfahren, besonders wenn man es über Antimonkalium rectificirt, stets Colophen enthält. — Terebilen (Peucyl von Blanchet und Sell) erhielt der Verf. durch Zersetzung des jodwasserstoffs. Terebens mit Aetzkali in der Hitze und Rectification über Antimonkalium. Es hielt hartnäckig Spuren von Jod zurück; das spec. Gew. war = 0,843 bei 21°. Es bestand wie das von Soub. und Cap. aus dem chlorwasserstoffsauren Tereben isolirt aus 11,6 H, 88,4 C, und sein Dampf hatte ein spec. Gewicht = 4,767. — Durch Destillation von rohem chlorwasserstoffs. Colophen über Baryt erhielt der Verf. das Colophilen, welches den Dichroismus des Colophens nicht mehr zu besitzen scheint.

Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der aufgeführten Verbindungen:

---

* Selbst bei der Verharzung des Terpentinöls durch Oxydation scheint dies statt zu finden.

Substanzen.	Formeln.
Camphen oder Terpentinöl	$C_{20} H_{32}$
Chlorwasserstoffsaures Camphen	$C_{20} H_{32}, Cl_2 H_2$
Bromwasserstoffsaures Camphen	$C_{20} H_{32}, Br_2 H_2$
Jodwasserstoffsaures Camphen	$C_{20} H_{32}, J_2 H_2$
Chlorcamphen	$C_{20} H_{24} Cl_8$
Chlorwasserstoffsaures Chlorcamphen	$C_{20} H_{24} Cl_8, Cl_2 H_2$ (?)
Tereben	$C_{20} H_{32}$
Chlorwasserstoffsaures Tereben	$C_{20} H_{32}, ClH$
Doppelt chlorwasserstoffsaures Tereben	$C_{20} H_{32}, Cl_2 H_2$
Bromwasserstoffsaures Tereben	$C_{20} H_{32}, BrH$
Doppelt bromwasserstoffsaures Tereben	$C_{20} H_{32}, Br_2 H_2$
Jodwasserstoffsaures Tereben	$C_{20} H_{32}, JH$
Doppelt jodwasserstoffsaures Tereben (?)	$C_{20} H_{32}, J_2 H_2$ (?)
Chlortereben	$C_{20} H_{24} Cl_8$
Monochlortereben	$C_{20} H_{28} Cl_4$
Bromtereben	$C_{20} H_{24} Br_8$
Colophen	$C_{40} H_{64}$
Chlorcolophen (?)	$C_{40} H_{48} Cl_{16}$ (?)
Monochlorcolophen (?)	$C_{40} H_{56} Cl_8$ (?)
Comphilen	$C_{20} H_{32}$
Terebilen	$C_{20} H_{32}$
Colophilen	$C_{40} H_{64}$ (?)
Gechlortes Terpentinöl (Chlortereben + Chlorcamphen)	$C_{20} H_{24} Cl_3$
Terpentinölbromür	$C_{20} H_{24} Cl_8$
Colophonium (Terpentinöloxyd)	$C_{40} H_{64} O_4$

(Annal. de Chim. et de Phys. LXXV. 1840. *Sept. p.* 37—80.)

Spec. Gew.	Spec. Gew. des Dampfs.	Rotationsvermögen		Aggregationszustand.
		d. Verbindung	d. org. Substanz	
0,86 bei 20°	4,763	—0,43048	—0,43048	Flüssig
		—0,34072	—0,43048	Fest
		—0,2282	—0,43048	Fest
1,5097 bei 15°		—0,2236 (?)	—0,43048 ?	Flüssig
1,50 „ 8°		0	0	Fest
		0	0	Flüssig
0,864 „ 8°	4,763	0	0	Flüssig
0,902 „ 20°		0	0	Flüssig
0,017		0	0	Flüssig
1,021 „ 24°		0	0	Flüssig
1,279 „ 21°		0	0	Flüssig
1,084 „ 21°		0	0	Flüssig
1,5097 „ 15°		0	0	Flüssig
1,360 „ 15°		0	0	Flüssig
1,137 „ 20°		0	0	Flüssig
1,975 „ 20°		0	0	Flüssig
0,939 „ 25°	9,526 (?)	0	0	Flüssig
		0	0	Fest
		0	0	Fest
		0	0	Flüssig
0,843 „ 20°	4,763	0	0	Flüssig
		0	0	Flüssig
1,360 „ 15°		+ 0,12854	+ 0,0786	Flüssig
1,978 „ 20°		+ 0,024	+ 0,08	Flüssig
		+ 0,10864	+ 0,1267	Fest

Ueber Elektrolysis secundärer Verbindungen, von J. F. Daniell.

Die folgenden, Faraday's frühere Angaben einestheils völlig bestätigenden, anderntheils aber für die Begründung der Berzelius'schen Ammoniumtheorie und der Davy'schen Theorie der Säuren äusserst wichtigen Versuche des Verf. sind mit einem Apparate angestellt, den er die doppelte Scheidewandzelle *(double diaphragm cell)* nennt. Er besteht aus zwei Zellen, welche durch zwei Glascylinder mit Hälsen am untern Ende gebildet werden, die auf den Enden einer Uförmig gebogenen, auf einem hölzernen Fuss befestigten, starken Glasröhre aufgepasst werden. Die Enden der Röhre ragen noch etwas in das Innere der Cylinder hinein, deren oberer Theil mit einer gebogenen Röhre zur Aufnahme der Gase versehen ist. Ein starker Platindraht ist in dem obern Theil einer jeden Zelle befestigt; an denselben kann im Innern der Zelle eine Elektrode von Platin oder, wenn es die Umstände erfordern, von einem andern Metall eingeschraubt werden. Die Drähte endigen ausserhalb in zwei Quecksilberschälchen, durch welche sie nach Belieben mit einer Batterie verbunden werden können. Sollen die Zellen gefüllt werden, so füllt man zuerst die Verbindungsröhre, und verschliesst die beiden Enden derselben sorgfältig mit feinen Stücken von Thierblase, so dass die Luft vollständig ausgeschlossen ist. Die Cylinder werden dann sorgfältig aufgepasst und mit der Flüssigkeit, auf die eingewirkt werden soll, gefüllt. Nach der Operation kann man den Inhalt der Cylinder leicht mit Hülfe eines kleinen Hebers von Glas abziehen. Jeder Cylinder hält ungefähr 7, die Verbindungsröhre ungefähr 2 Kubikzoll Flüssigkeit. Während des Experiments betrug die Quantität der Flüssigkeit in jeder Zelle ungefähr 4,5 Kubikzoll. Die angewandte Kraft war die einer kleinen constanten Batterie, nach Daniell's Construction, von dreissig 6 Zoll hohen Zellen, mit Röhren von porösem Töpferthon und auf die gewöhnliche Weise gefüllt.

Der Strom dieser Batterie wurde durch den eben beschriebenen, mit der zu untersuchenden Salzlösung, etwa schwefelsaurem Natron, gefüllten Apparat geleitet. Ein gewöhnlicher Voltameter, verdünnte Schwefelsäure enthaltend, wurde ebenfalls in die Kette eingeschaltet, so dass die in demselben entwickelten gemischten Gase ein genaues Maass der elektrischen Kraft waren, welche gewirkt hatte. Die in jeder Zelle des obigen Apparats entwickelten Gase, in einem gemeinschaftlichen Behälter gesammelt, waren genau der im Voltameter entwickelten Gasmenge gleich. Zahlreiche Versuche zeigten ferner, wenn man die aus den Zellen abgezogene Flüssigkeit, respective mit Säure oder Alkali, sorgfältig neutralisirte, dass die Quantität des zersetzten Salzes, wenn auch nicht ganz genau, doch sehr nahe, das Aequivalent der entwickelten Gase war.

Wenn z. B. 11,8 Kubikzoll Sauerstoffgas an der Zinkode und 23,6 Kubikzoll Wasserstoffgas an der Platinode entwickelt wurden (das Resultat der Zersetzung von 4,5 Gran Wasser), so fand man, durch Neutralisation, dass die Zelle der Zinkode nahe 20 Gran freie Schwefelsäure, und die Platinode 16 Gran freies Natron enthielt. Gleichzeitig wurden in dem einfachen Voltameter 35,4 Kubikzoll der gemischten Gase gesammelt.

Diese Versuche wurden mit schwefelsaurem Kali, phosphorsaurem Natron, schwefelsaurem Ammoniak (was die Analogie der Ammoniaksalze mit den Metallsalzen beweist) und mit salpetersaurem Kali mit entsprechenden Resultaten wiederholt.

Die kohlensauren Salze von Kali, Natron und Ammoniak wurden ebenfalls untersucht, und gaben gleiche Resultate.

Oxalsaures Ammoniak gab nur freie Kohlensäure an der Zinkode, während Wasserstoff und Ammoniak an der Platinode frei wurden.

Das Aequivalent Sauerstoff, welches durch die elektrolytische Zersetzung des Wassers frei geworden war, reichte gerade hin, um das durch die Zersetzung des Salzes frei gewordene Aequivalent Oxalsäure in zwei Aequiv. Kohlensäure zu verwandeln. Aetherschwefelsaures Kali wurde gleichfalls zerlegt in äquivalenten Verhältnissen, indem die Säure frei an der Zinkode blieb, während der Sauerstoff unverbunden sich entwickelte; Wasserstoff und Kali wurden, wie gewöhnlich, an der Platinode frei.

Fernere Versuche zeigten, dass, wenn verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt angewendet wurde, eine Ueberführung von Schwefelsäure nach der Zinkode stattfand. Um daher jeden Zweifel zu entfernen, welchen man etwa in der Anwendung der verdünnten Schwefelsäure als Maass der elektrolytischen Kraft finden könnte, wurde das gewöhnliche Voltameter durch eine grüne Glasröhre ersetzt, in deren Boden ein gewogener Platindraht als Platinode eingeschmolzen war. Diese Röhre wurde mit Chlorblei gefüllt, und dasselbe mittels einer Spirituslampe flüssig erhalten. Die entsprechende Zinkode war durch Graphit gebildet. Nach Beendigung des Versuchs wurde die Röhre zerbrochen und der Draht mit dem anhängenden Bleiklumpen gewogen; das Resultat zeigte, dass derselbe Strom, welcher gerade hinreicht, ein Aeq. Chlorblei in seine Elemente zu zersetzen, auch Wasser in seine Elemente zu zerlegen fähig ist, und gleichzeitig auch ein Aequivalent schwefelsaures Natron in seine nächsten Bestandtheile trennt.

Ein gewogenes Plättchen von Zinn wurde zur Zinkode der doppelten Zelle gemacht und dieselbe mit einer gesättigten Lösung von Chlornatrium gefüllt. Eine Röhre mit geschmolzenem Chlorblei wurde in die Kette, wie beim vorigen Experiment, eingeschaltet. Keine Gasblase erschien an der Zinnelektrode, und nicht das mindeste Chlor war bemerklich. Das Zinn

aber hatte an Gewicht gerade so viel verloren, als dem an der Platinode entwickelten Wasserstoffgas entspricht. Diese Zelle aber enthielt ein Aequiv. freies Natron, während ein Aequiv. Blei in der Voltameterröhre ausgeschieden worden war.

Salzsaures Ammoniak gab ganz ähnliche Resultate, welche bewiesen, dass es ein Elektrolyt sei, dessen einfaches Anion Chlor ist, dessen zusammengesetztes Kathion aber aus vier Aequiv. Wasserstoff und einem Aequiv. Stickstoff besteht.

Die Summe der Kräfte, welche eine bestimmte Anzahl von Jonen eines zusammengesetzten Elektrolyts verbunden enthält, kann nur der Kraft gleich sein, welche die Elemente eines einfachen Elektrolyts zusammenhält, welches durch denselben Strom gleichzeitig zersetzt wird. Bei der elektrolytischen Zerlegung einer Lösung von schwefelsaurem Natron und manchen andern Salzen scheint es, als ob Wasser in derselben Zeit elektrolysirt würde, in welcher Säure und Alkali in Quantitäten, die dem entwickelten Sauerstoff und Wasserstoff äquivalent sind, an den respectiven Elektroden ausgeschieden werden. Nach dem angeführten Princip aber müssen wir schliessen, dass nur das schwefelsaure Natron elektrolysirt worden ist, seine Jonen waren aber nicht die Säure und das Alkali des Salzes, sondern ein Anion, zusammengesetzt aus 1 Aequiv. Schwefel und 4 Aequiv. Sauerstoff, und das metallische Kathion Natrium. Aus dem ersteren wurde Schwefelsäure durch secundäre Wirkung und Entwickelung von einem Aequivalent Sauerstoff an der Anode, durch das letztere aber, durch secundäre Wirkung des Metalls unter Entwickelung von einem Aequiv. Wasserstoff, Natron gebildet.

Daniell schlägt zur Vermeidung von Umschreibungen vor, wenn man von elektrolytischer Zersetzung spricht, das schon von Faraday als allgemeine Bezeichnung eingeführte Wort Jon für denjenigen Körper zu gebrauchen, welcher bei der Zerlegung eines Salzes sich nach der Zinkode begiebt, und ihn speciell durch Vorsetzung des etwas modificirten Namens der Säure zu unterscheiden, wie dies nachstehende Beispiele zeigen:

Chemische Formel.		*Elektrische Formel.*
Schwefelsaures Kupferoxyd.		Kupferoxysulphion.
$(S + 3\,O) + (Cu + O)$	$=$	$(S + 4\,O) + Cu$
Schwefelsaures Natron.		Natrium-Oxysulphion.
$(S + 3\,O) + (Na + O)$	$=$	$(S + 4\,O) + Na$
Salpetersaures Kali.		Kalium-Oxynitrion.
$(N_2 + 5\,O) + Ka + O)$	$=$	$(N_2 + 6\,O) + Ka$
Phosphorsaures Natron.		Natrium-Oxyphosphion
$(P_2 + 5\,O) + (Na + O)$	$=$	$(P_2 + 6\,O) + Na$

Die folgenden Versuche scheinen jeden Zweifel über die Richtigkeit der oben skizzirten Ansicht zu entfernen.

Eine kleine Glasglocke, welche oben offen war, wurde am untern Ende mittels einer feinen Membran zugebunden und zur Hälfte mit einer verdünnten Lösung von kaustischem Kali gefüllt; sodann in ein Gefäss getaucht, welches eine starke Lösung von Kupfervitriol enthielt. Eine mit der letzten Zinkstange einer constanten Batterie von 20 Zellen verbundene Platinelektrode wurde in die Kalilösung getaucht, eine andere hingegen, die mit der ersten Kupferzelle verbunden war, in die Kupfervitriollösung, unmittelbar unter die Membran, welche die beiden Flüssigkeiten trennt. Der Strom wurde sehr gut geleitet, und die Wirkung war sehr energisch. Die in die Kalilösung getauchte Elektrode gab Wasserstoffgas, die in der Kupfervitriollösung hingegen Sauerstoffgas. Eine geringe Quantität Gas entwickelte sich an der obern Fläche der Scheidewand. In ungefähr 10 Minuten war die untere Fläche der Membran sehr schön mit metallischem Kupfer überzogen, untermischt mit schwarzem Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat von blauer Farbe.

Salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Bleioxyd, schwefelsaures Palladiumoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, salpetersaures Quecksilberoxydul wurden ähnlich behandelt und gaben analoge Resultate.

Schwefelsaure Magnesia wurde einem ähnlichen Process unterworfen, in der Hoffnung, metallisches Magnesium zu erhalten; es wurde jedoch nur Oxyd abgesetzt.

Die auseinander gesetzte Theorie der elektrolytischen Zersetzung lässt eine einfache Erklärung des Ursprungs des Stroms in der BECQUEREL'schen Kette zu. DANIELL wandte, bei den hierüber angestellten Versuchen, Salpetersäure und eine Lösung von Kali an, welche durch eine Thierblase getrennt waren. In jede Zelle war eine Platinelektrode eingetaucht, und wenn die Kette durch einen Draht geschlossen wurde, so entwickelte sich Sauerstoffgas von der Elektrode in der Lösung des Alkali's, und Wasserstoffgas von der in die Säure eingetauchten. Salpetersaures Kali bildete sich an der Trennungstelle der Säure und des Alkali's. Salpetersaures Kali ist, elektrisch betrachtet, Kalium-Oxynitrion $(N_2 + 6\,O) + Ka$, und wässrige Salpetersäure, Wasserstoff-Oxynitrion $(N_2 + 6\,O) + H_2$; Kali, das Oxyd von Kalium, $Ka + O$. Durch die lokale Einwirkung auf einander wird sowohl die Säure als auch das Alkali zersetzt. Das Oxynitrion der ersteren verbindet sich mit dem Metall des letzteren, und Wasser wird durch die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff gebildet. Die Entstehung dieses Wassers bietet durchaus keine Schwierigkeit, wenn man es als ein besonderes secundäres Produkt betrachtet, um so mehr, da das Salz sich nicht chemisch damit verbinden kann. Wenn nun ein Strom gebildet wird, so finden

die Zersetzungen und Wiedervereinigungen durch eine Reihe verbundener Theilchen auf dieselbe Weise wie bei jeder andern elektrolytischen Leitung statt; Sauerstoff und Wasserstoff, anstatt sich, wie bei nur lokaler Einwirkung, zu verbinden, werden respective an der Zinkode und der Platinode entbunden.

Die sauren Salze geben Resultate, welche auf den ersten Anblick nicht mit den eben gemachten Auseinandersetzungen überein zu stimmen scheinen; es wurde z. B. eine starke Lösung von krystallisirtem, zweifach schwefelsaurem Kali gemacht und seine neutralisirende Kraft sorgfältig durch ein Alkalimeter bestimmt. Durch Abdampfen, unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, wurde die Quantität des neutralen schwefelsauren Salzes in einem gegebenen Maasse der Lösung bestimmt. Gleiche Maasstheile der Lösung wurden in jeden Arm der doppelten Zelle gebracht, und so lange ging ein Volta'scher Strom hindurch, bis 70,8 Kubikzoll der gemischten Gase (Aequivalent von 9 Gran Wasser) entwickelt waren. Man fand aber nun, dass die Zelle der Zinkode 18 Gran Säure gewonnen hatte, während an der Platinode 19 Gran verloren wurden; an Kali hatte die Zinkode 9,9 Gran verloren, die Platinode aber eben so viel gewonnen. Das Kali, welches der Platinode zugeführt wurde, war also nicht mehr als $\frac{1}{5}$ Aequivalent des an dieser Elektrode entwickelten Wasserstoffgases. Der Zinkode wurde an Säure $\frac{1}{2}$ Aequivalent des an ihr entwickelten Sauerstoffgases zugeführt. Man wird wohl keinen Anstand nehmen zuzugeben, dass in diesem Falle der Strom sich zwischen zwei Elektrolyte theilte. Ein Theil wurde durch das neutrale schwefelsaure Kali, der grössere Theil aber durch das mit Schwefelsäure vermischte Wasser geleitet. So theilt sich auch ein galvanischer Strom zwischen zwei oder mehreren metallischen Leitern im umgekehrten Verhältnisse des Widerstandes, den sie dem Strom entgegen setzten, und geht nicht blos den Weg des geringsten Widerstandes.

Diese Betrachtungen geben uns die Erklärung einiger scheinbaren Anomalien in der Elektrolysis der verdünnten Schwefelsäure und alkalischer Lösungen an die Hand. Bringt man verdünnte Schwefelsäure in die doppelte Scheidewandzelle und lässt einen Strom hindurchgehen, so wandert ein Theil der Säure zur Zinkode; nach zahlreichen Versuchen scheint es, dass, welches auch die Verdünnung der Säure sein mag, und ob der Sauerstoff an der Platinzinkode frei auftritt oder bei Anwendung von Kupfer- oder Zinkelektroden absorbirt wird (in welchem Fall natürlich eine dem an der Platinode entwickelten Wasserstoffe äquivalente Quantität Metall aufgelöst wird) — dass nämlich die Quantität der übergeführten Säure überall nahe dieselbe ist, nämlich $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{5}$ Aequivalent des zersetzten Wassers. Daniell hielt es für möglich, dass diese geringe Menge der übergeführten Säure von einer

mechanischen Zurückführung zu der Platinode herrühren könnte, da in allen Fällen eine (scheinbar mechanische) Ueberführung der Flüssigkeit von der Zinkode zu der Platinode stattfindet und die so fortgeführte Menge in umgekehrtem Verhältnisse zu ihrer leitenden Kraft steht. Wenn indessen dieser Mangel an Säure von einer mechanischen Ursache abhing, so musste er auch durch mechanische Mittel verhindert werden können. Als aber bei einem Versuche die Zahl der Scheidewände verdoppelt wurde, bemerkte man keine Aenderung in der Quantität der zur Zinkode übergeführten Säure. Mit Phosphorsäure wurden ähnliche Resultate erhalten. Eine auf ähnliche Weise behandelte Lösung von Kali, Baryt oder Strontian ergab eine Ueberführung des Alkali's in dem Verhältniss von $\frac{1}{4}$ Aequivalent nach der entgegengesetzten Richtung, d. h. zur Platinode. Diese sonderbaren Resultate erklären sich leicht nach der Annahme, dass die Lösung eine Mischung zweier Elektrolyten sei, welche, für den Fall von Schwefelsäure und Wasser, Wasserstoff-Oxysulphion $(S + 4\,O)\,H_2$ und Wasser, $H_2\,O$, sind; der Strom theilt sich in der Art, dass 3 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Wasserstoff-Oxysulphion zersetzt werden. *(Ann. der Pharm. XXXVI. S. 32 — 43.)*

Ueber Bergamottöl, von Soubeiran und Capitaine.

In ihrer kürzlich mitgetheilten Abhandlung über mehrere ätherische Oele der Reihe $C_5\,H_8$ hatten es die Verf. unentschieden gelassen, ob die verschiedenen Produkte, welche man durch fractionirte Destillation des Bergamottöls erhält, Zersetzungsprodukte sind, oder präexistiren. Sie entscheiden sich jetzt für das letztere.

Wenn man durch Auspressen gewonnenes, mit Wasser umdestillirtes, über Chlorcalcium getrocknetes Bergamottöl von 0,869 spec. Gewicht, bei 100 Millim. Dicke die Polarisationsebene um 25° nach Rechts ablenkend, mit Wasser nochmals destillirt und das Produkt in vier Theilen auffängt, so hat das erste Destillat ein Ablenkungsvermögen nach Rechts von 45°, das zweite von 38°, das dritte von 21°, das letzte = 0. Das erste Destillat bestand aus 84,98 C, 10,12 H, 4,90 O, Zahlen, welche von den durch Ohme für das ganze Oel gefundenen ziemlich abweichen. Durch nochmaliges Destilliren, wobei nur die ersten Portionen aufgefangen wurden, erhielt man ein Oel, welches nur 85,25 C, 11,38 H, 3,37 O enthielt. — Im Ganzen umdestillirtes Oel enthielt 6,07 p. c. O; eines der letzten Rectificationsprodukte aber bestand aus 73,03 C, 10,83 H, 16,14 O. — Wenn das Bergamottöl, mit Ohme, wirklich ein Hydrat ist, also Wasser enthält, so geht hieraus hervor, dass die verschiedenen Produkte verschiedene Wassermengen, und

die letzten sogar noch ausserdem nicht unbeträchtliche Mengen überschüssigen Sauerstoffs enthalten. Die letztern nähern sich in der Zusammensetzung dem von Ohme und Mulder untersuchten Stearoptene des Bergamottöls. Indessen gelang es selbst durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser nicht, das Oel mit mehr Wasser zu verbinden, d. h. seinen Sauerstoffgehalt über 6,07 p. c. zu bringen.

Dass das Bergamottöl, oder wenigstens eines der dasselbe constituirenden Oele wirklich ein Hydrat ist, geht daraus hervor, dass es sich mit wasserfreier Phosphorsäure stark erhitzt und färbt; und, wenn man es abnimmt und destillirt, dann ein nicht mehr nach Bergamotten, sondern dem Tereben ähnlich riechendes Oel, von einem Ablenkungsvermögen von nur 4° nach Rechts liefert. Dieses Oel besteht aus 88,86 — 89,00 C und 11,48 — 11,57 H, ohne Sauerstoff, ist also dem Terpentinöl isomerisch. Mit Salzsäure verbindet es sich zu einer flüssigen Verbindung.

Bei der Einwirkung der Phosphorsäure verbindet sich ein Theil der organischen Substanz mit derselben, und man erhält eine Säure mit löslichem Kalk- und Bleisalze *(acide phospho-bergamique)*.

Der durch Behandlung des ganzen Bergamottöls mit Salzsäuregas erhaltene, aber nicht (wie Ohme that) destillirte künstliche Kampher bestand nach der Entfärbung mit Thierkohle aus 63,0 C, 9,19 H, 27,81 Cl. Wenn man bedenkt, dass das Bergamottöl stets etwas oxydirtes Oel enthält, und dass andrerseits der künstliche Kampher, wie der flüssige Citronölkampher, leicht einen Theil seiner Säure verliert, ist die Abweichung dieses Resultats von der Zusammensetzung des Citronölkamphers — welcher 33,5 Chlor enthält — nicht zu bedeutend. *(J. de Pharm.* 1840. *Aout. p.* 509 — 514.)

Kleinere Mittheilungen.

Chlorkalk und Schwefel, von Herberger. Manchmal werden Chlorkalk und Schwefel, mit Schweinfett gemengt, als Salbe verordnet. Wenn die Regel durchweg streng eingehalten werden müsste, dass der Apotheker den vom Arzte vorgezeichneten Gang der Anfertigung der verordneten Arznei zu befolgen habe, so wäre er geradezu ausser Stande, dies zu thun, sobald verordnet wird, dass erst Chlorkalk und Schwefel gemischt, und hernach das Fett hinzugefügt werden soll. Erstere erhitzen sich unter Entbindung von schwefliger Säure und mehrern gasigen Oxydationsstufen des Chlors (hierüber in der Folge Näheres) bis zum Glühen, und die steinernen, Glas- oder Porcellangefässe, worin die Mengung geschehen soll, laufen Gefahr zu zerspringen. Man muss also erst den Chlorkalk mit dem Fette mischen, und dann erst den Schwefel hinzufügen. *(Jahrb. f. pr. Pharm.* 1840. *S.* 96.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

26. Decbr. 1840. № 56.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Kohlensaures und reines Eisenoxydul, von G. Schmidt. — Versuche über die Zusammensetzung der Wolle, von Chevreul. — Ueber das Steinöl von Amiano, von Pelletier und Walter. — Versuche über das Enttärbungsvermögen verschiedener Kohlensorten, von Herberger. — Analyse der *rad. Hellebori nigri*, von E. Riegel.

Ueber kohlensaures und reines Eisenoxydul, von G. Schmidt.

Behufs der Darstellung von Eisenoxydulpräparaten hat sich der Verf. einen eignen Trockenapparat von folgender Einrichtung construirt: Eine im Sand- oder Wasserbade sitzende tubulirte Retorte ist mittels eines Kautschuckrohrs luftdicht mit einem über 28 Zoll hohen Glasrohr verbunden, dessen unteres Ende in ein Gefäss unter Quecksilber taucht. Zur Abkühlung des Glasrohrs lässt man aus einem etwas höher stehenden Gefässe einen dünnen Wasserstrahl darauf fliessen. Später kittete der Verf. an den Hals der Retorte ein Messingrohr, das mit einem Hahn versehen war, und verband dieses Messingrohr mittels der Kautschuckröhre mit dem Glasrohr. Hat man jetzt eine Substanz zu trocknen, wobei man den Sauerstoff vermeiden will, so bringt man die Substanz in die Retorte, übergiesst sie mit etwas Aether (vorausgesetzt, dass derselbe nicht zersetzend auf die Substanz einwirkt) und giebt gelindes Feuer, dass der Aether ins Kochen kommt. Die Aetherdämpfe entweichen nebst der atmosphärischen Luft durch das Quecksilber und es entsteht auf diese Weise ein luftleerer Raum, der nur durch die sich bildenden Dämpfe erfüllt wird. Kühlt man nun das Glasrohr mittels eines Wasserstrahls ab, so steigt das Quecksilber in der Röhre, zugleich aber condensiren sich die Dämpfe, bis die Röhre bis zu dem Punkt gefüllt ist, an welchem die Abkühlung anfängt. Man unterbricht jetzt die Abkühlung, worauf die sich nicht mehr condensirenden Dämpfe das gebildete Wasser durch das Quecksilber treiben. Dieses wiederholt man so oft, bis sich kein

Wasser mehr bildet. Auf diese Weise geht das Austrocknen schon bei niederer Temperatur äusserst rasch, und man muss sich nur vor zu starker Erwärmung hüten.

Wenn alles erkaltet ist, kann man alsdann jede beliebige Gasart in die Retorte treten lassen, um die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft zu verhüten.

Um jetzt das *ferrum carbonicum oxydulatum* darzustellen, bereitet man sich eine oxydfreie neutrale Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul durch Kochen mit Eisenfeile, lässt erkalten und filtrirt rasch; die in einem eisernen Kessel wieder bis zum Sieden erhitzte Auflösung schlägt man in geräumigen Gefässen mit der nöthigen Menge doppelkohlensauren Natrons, das in gut ausgekochtem und bis zu 60° R. wieder erkaltetem Wasser gelöst worden, nieder. Es ist hierbei nicht nöthig, sehr sorgfältig auf den Ausschluss der Luft zu sehen, weil das sich an der Oberfläche bildende Oxyd sich auf der Flüssigkeit schwimmend erhält, und leicht dadurch weggeschafft werden kann, dass man das Gefäss ganz mit heissem Wasser anfüllt, so dass es zuletzt überläuft. Ist die obenstehende Lauge klar, so zieht man sie mittels eines zweischenkligen Hebers bis auf eine etwa zollhohe Schicht ab, und füllt das Gefäss sogleich wieder mit gut ausgekochtem W. an, rührt um und lässt wieder absetzen; diese Operation wird so oft wiederholt, bis das Auswaschwasser nicht mehr merklich auf Schwefelsäure reagirt, dann lässt man gut absetzen, zieht die Flüssigkeit möglichst ab und bringt den Niederschlag mittels eines Saughebers in den Apparat; in die Retorte hat man schon vorher etwas Aether geschüttet, der sich sogleich auf der Oberfläche des breiartigen Niederschlags ausbreitet und die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft verhindert; man lutirt den Tubulus gut und trocknet, wie oben angeführt. Ist der Niederschlag trocken und der Hahn geschlossen, so lässt man, wenn die Retorte erkaltet ist, trockne Kohlensäure in dieselbe streichen.

Man erhält auf diese Weise ein fast weisses, ziemlich schweres, feines Pulver, das sich in verdünnten Säuren unter heftiger Kohlensäureentwicklung schnell und leicht auflöst; aus der Auflösung schiessen beim Verdampfen die entsprechenden Eisenoxydulsalze an, so wie Alkalien aus derselben Eisenoxydul fällen. In verschlossenen Gefässen geglüht, wird es zersetzt in Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Eisenoxyduloxyd und Wasser. An der Luft geglüht, wird es zum rothen Oxyd; bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, wird es in einigen Tagen roth, unter Verlust von Kohlensäure. Das durch Glühen in verschlossenen Gefässen erhaltene Oxyduloxyd hat die Eigenschaft, sich bei Berührung der Luft zu entzünden und zu Oxyd zu verbrennen. Merkwürdig ist es, dass selbst nach starkem Glühen in verschlossenen Ge-

fässen dieses Eisenoxyduloxyd noch Kohlensäure, und zwar in beträchtlicher Menge, zurückhält. Schlägt man eine Eisenoxydulsalzlösung mit anderthalb kohlensauren Alkalien nieder, so entsteht kein Aufbrausen, der Niederschlag ist und bleibt ebenfalls weiss (natürlich muss man gut ausgekochtes Wasser anwenden), allein er ist ebenso voluminös, als der durch einfachkohlensaure Alkalien erhaltene.

Schlägt man eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer gleichfalls verdünnten Lösung eines doppeltkohlensauren Alkali's in der Kälte nieder, so entsteht kein Niederschlag und kein Aufbrausen; die Kohlensäure wird vom Wasser aufgenommen und das kohlensaure Eisenoxydul ist in diesem sauren Wasser aufgelöst; kann der Sauerstoff der Luft auf diese Auflösung wirken, so bildet sich nach und nach ein Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxyduloxyd und es entweicht Kohlensäure; erhitzt man dagegen diese Auflösung, so schlägt sich kohlensaures Eisenoxydul nieder, und es entweicht ebenfalls Kohlensäure.

Das kohlensaure Eisenoxyduloxyd erhält man dadurch, dass man eine Eisenoxydulsalzlösung durch einfach kohlensaure Alkalien niederschlägt, den Niederschlag bei möglichst abgehaltener Luft mit heissem ausgekochten Wasser auswäscht und eben so trocknet, wie den obigen. Man bekommt so eine schwarzgrüne, brücklige Masse, die sich ebenfalls unter starkem Aufbrausen in verdünnten Säuren auflöst; die Auflösung lässt durch Zusatz von Alkalien Eisenoxyduloxyd fallen. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen entwickelt es Kohlensäure und Wasser und wird zu Eisenoxyduloxyd, das sich ebenfalls an der Luft entzündet. An freier Luft erhält es sich lange Zeit unverändert. In Wasser lässt es sich mit hellerer Farbe zertheilen; in kohlensäurehaltigem Wasser ist es ebenfalls auflöslich.

Um Eisenoxydul darzustellen, wird eine Auflösung irgend eines Eisenoxydulsalzes mit einer Auflösung von kaustischem Kali oder Natron (nicht Ammoniak) versetzt; beide Flüssigkeiten müssen verdünnt und zuvor gut ausgekocht sein. Die Fällung geschieht in einem Gefäss, das gerade beide Auflösungen fasst, oder man schüttet noch so viel heisses, ausgekochtes Wasser nach, bis es ganz angefüllt ist, worauf man verstopft und absetzen lässt. Nach dem Absetzen zieht man die Flüssigkeit mittels eines Hebers bis auf eine kleine Schicht leise ab, damit der Niederschlag nicht aufgerührt wird; dann füllt man das Gefäss wieder mit kochendem Wasser an, und zwar so, dass man dasselbe mittels eines dünnen leinenen Beutels, der bis auf die Flüssigkeit reicht, langsam hineinlaufen lässt; das heisse Wasser bleibt so auf der unteren kalten Schicht schwimmen, ohne dass der Niederschlag mit der Luft in Berührung kommt; ist das Gefäss ganz angefüllt, so rührt man schnell um und verstopft. Dieses wird so oft wiederholt, bis der

Niederschlag ausgewaschen ist. Man muss das Auswaschen möglichst beschleunigen, weil das Eisenoxydul, ähnlich dem Titanoxydul, bei längerer Berührung das Wasser zersetzt und sich in Eisenoxyduloxyd umwandelt. Man erhält so einen hellgrünen Niederschlag, den man möglichst schnell in den Trockenapparat bringt und trocknet. Man muss jedoch beim Oeffnen, statt Kohlensäure, Wasserstoffgas in die Retorte treten lassen, indem die Kohlensäure mit Heftigkeit absorbirt und, wie es scheint, theilweise zersetzt wird, denn einmal wurde das Präparat dadurch ganz schwarz und erhitzte sich bedeutend. Das Ausfüllen in kleine weitmündige Gläser geschieht unter einer Glocke mit Wasserstoffgas (indem man beständig noch Gas darunter streichen lässt), und zwar so schnell als möglich. So getrocknet behält das Oxydul seine schöne grüne Farbe und bildet eine bröcklige, leicht zerreibliche Masse, die sich an der Luft sogleich unter starker Erhitzung, die manchmal bis zum Glühen kommt, oxydirt und roth wird. Oeffnet man ein Glas unter einer verdünnten Säure, so verbindet sich das Oxydul mit derselben zum entsprechenden Oxydulsalz, wobei ebenfalls viel Wärme frei wird. Wenn man eine Eisenoxydulsalzlösung durch Ammoniak niederschlägt, so entwickeln sich nach längerem Stehen Blasen von Wasserstoffgas, während die helle Farbe des Oxyduls immer dunkler wird. Will man diesen Niederschlag auf die beschriebene Art trocknen, so wird er jedesmal schwarz und man erhält Eisenoxyduloxyd, welches Ammoniak enthält; denn löst man dieses Oxyduloxyd in Chlorwasserstoffsäure auf, dampft die Auflösung ab und fügt Aetzkali hinzu, so entwickelt sich deutlich Ammoniak. *(Annal. der Pharm. XXXVI. S.* 96 — 103.)

Versuche über die Zusammensetzung der Wolle, von Chevreul.

Diese allerdings eigentlich aus dem technischen Gesichtspunkte angestellten Untersuchungen über die Fette und den Schwefelgehalt der Wolle bieten auch an sich Interesse genug dar, um sie hier nicht zu übergehen.

Nach den frühern Versuchen des Verf. erhält die mit destillirtem Wasser so gut als möglich entschweisste Wolle wenigstens drei nähere Bestandtheile, nämlich: ein Fett, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei 60° C. aber vollkommen flüssig ist; ein bei 15° C. flüssiges Fett; Faserstoff. Zu diesen kommt nun noch ein vierter, denn nach des Verf. Beobachtungen giebt der Faserstoff Schwefel oder Schwefelwasserstoff ab, ohne seine charakteristischen und wesentlichen Eigenschaften zu verlieren, daher der Schwefel als Grundstoff in einer von dem eigentlichen Faserstoffe ganz verschiedenen Substanz enthalten zu sein scheint.

1000 Theile gut entschweisster und aufgelockerter Wolle geben 3 bis 5 Theile Asche, welche in der Regel aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Bittererde, schwefelsaurem Kalk, Kalk, Eisenoxyd, Kieselerde und bisweilen auch Mangansuperoxyd besteht. Mit Salzsäure ausgewaschene Wolle hinterlässt nur 0,002 bis 0,001 Asche. Erhitzt man die Wolle trocken zwei Stunden lang auf 100° C., so entbindet sich weder Ammoniak noch schweflige Dünste; bei 130° giebt sie Ammoniak, und von 146 bis 150° einen schwefligen Dunst, ohne merkliche Entwicklung eines in Wasser unauflöslichen Gases. Das Wasser begünstigt die Entwicklung des schwefligen Dampfes, denn man braucht nur Wasser über Wolle zu kochen, um den Schwefel in dem sich entwickelnden Dampf zu erkennen. Wasser, welches Schwefelsäure und besonders Alaun enthält, wirkt weniger als destill. Wasser. Da die Wolle den Schwefel so leicht fahren lässt, so ist es nicht zu verwundern, dass sie sich besonders in der Wärme in Berührung mit einigen Metallsalzen, z. B. essigsaurem Blei, salzsaurem Zinnoxydul etc., schwärzt.

Es wurden mehrere Körper vier Jahre lang mit Wolle in Berührung gelassen, wobei sich Folgendes zeigte:

a) in 1 Theil Wolle wurden 0,4 Zinnfolie zertheilt und dieselbe sodann in eine Auflösung von 0,4 krystallisirtem einfachkohlensaurem Natron gebracht; es entband sich Schwefelwasserstoff und Ammoniak, und es bildete sich Einfachschwefelzinn. Die Wolle hatte ihre Zähheit fast ganz verloren, und es war eine beträchtliche Menge einer flüchtigen riechenden Säure entstanden.

b) 1 Theil Wolle wurde unter dieselben Umstände versetzt, wie die vorhergehende, aber anstatt Zinn Blei angewandt; sie färbte sich mehr, behielt jedoch ihre Zähheit fast ganz bei und lieferte auch weniger von der flüchtigen riechenden Säure.

c) Es wurde anstatt metallischen Bleies gelbes Bleioxyd angewandt; die Wolle färbte sich viel mehr und wurde auch mehr geschwächt.

Bewahrt man 1 Theil Wolle in 40 Th. Wasser mit 0,4 Bleioxyd ohne Alkali auf, so färbt sie sich, wo nicht stärker als mit Bleioxyd und alkalischem Wasser, doch wenigstens gleichförmiger; merkwürdig ist, dass dabei die Zähheit der Wolle kaum vermindert wird.

Als man Wolle vier Jahre lang blos mit destillirtem Wasser stehen liess, schien sich kein Schwefel daraus abgesondert zu haben, denn sie hatte nur einen sehr schwachen Knoblauchgeruch, und mit Bleiessig getränktes Papier färbte sich in der Luft der Flasche auch nicht. Die Wolle hatte jedoch an Zähheit verloren, obgleich weniger als die mit Zinn und einfach-

kohlensaurem Natron in Berührung gewesene Portion; auch hatte sich Kohlensäure und Ammoniak gebildet.

Als man Wolle mit Salpetersäure behandelte und alle Vorsichtsmassregeln befolgte, um die Schwefelsäure, welche durch den in ihr enthaltenen Schwefel gebildet worden war, genau bestimmen zu können, fand man, dass 100 Th. Wolle in dem Zustande, wo sie angewandt wird, 1,78 Schwefel enthalten.

Das Verfahren, welches man im Grossen beim Entschweissen der Wolle befolgt, besteht in der Hauptsache darin, dass man die Wolle, so wie sie vom Thier geschoren ist, bei einer Temperatur von 60 bis 75° C. mit einem Wasser behandelt, welches mittels ammoniakalischen Urins, oder einfachkohlensauren Natrons oder Seife alkalisch gemacht worden ist; nach höchstens 10 bis 15 Minuten wird sie dann in Körben oder durchlöcherten kupfernen Gefässen im Flusswasser gut ausgewaschen.

Man behandelte 1 Kilogr. rohe Merino-Lammwolle so lange mit kaltem destillirten Wasser, bis sie nichts mehr abgab. Das Wasser vom ersten Auswaschen färbte sich, indem es den eigentlich sogenannten Schweiss auflöste, und war auch trübe, weil es den grösseren Theil der erdigen Substanz, welche die rohe Wolle immer enthält, mitgerissen hatte. Die ausgewaschene Wolle hatte eine rothgraue Farbe und befeuchtete sich nicht leicht. Sie fühlte sich auffallend fett an und hinterliess in weissem Druckpapier, worin man sie zusammendrückte, beim Uebergehen desselben mit einem heissen Eisen, starke Flecken, die an der Luft nicht verschwanden, weil sie durch ein nicht verdampfbares Fett hervorgebracht waren.

Das Fett, welches man aus der Wolle mittels kochenden Alkohols auszieht, enthält zwei Bestandtheile, welche gerade wie Stearin und Olein von einander verschieden sind. Der Verf. nennt daher auch den einen Stearerin, und den andern Elaierin.

Das Stearerin ist nur bei 60° C. vollkommen flüssig, während das Elaierin es noch bei 15° ist. Beide verhalten sich gegen gefärbte Reagentien neutral. 1000 Th. Alkohol (von 0,805 spec. Gew.) lösen bei 15° C. nur 1 Th. Stearerin, aber 7 Th. Elaierin auf. Erhitzt man 1 Th. Stearerin und 100 Th. Wasser mit einander, so bilden sie selbst nach dem Erkalten keine Emulsion, wie es 1 Th. Elaierin und 100 Th. Wasser thun. Als man 1 Th. Stearerin und 2 Th. Kalihydrat in Wasser auflöste und 60 St. lang auf 97 bis 99° C. erhitzte, bildeten sie eine Emulsion, verseiften sich aber nicht. Destillirt man Stearerin und Elaierin mit Kalihydrat, so erhält man weder Ammoniak noch Schwefelkalium. Sie scheinen also weder Stickstoff noch Schwefel zu enthalten, sondern nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und wahrscheinlich auch Sauerstoff zu bestehen.

Aus Wolle, welche mit destillirtem Wasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet wurde, liessen sich 20,8 p. c. Fett ausziehen.

Aus der im Grossen entschweissten und gewaschenen Wolle zieht Alkohol kaum noch 3 p. c. Fett aus, daher sie ungefähr 17 p. c. davon bei ihrer gewöhnlichen Vorbereitung zum Spinnen und Färben verliert.

Würde man die Wolle nur mit reinem und kaltem Wasser behandeln, so verlöre sie nur den auflöslichen Schweiss; das Fett hingegen bliebe darauf befestigt und hielte die feinsten Theile des Sandes, welchen die Scherwolle immer enthält, zurück.

Wie verfährt man im Grossen? Man versetzt das Wasser in einem Kessel mit auflöslichem Schweiss (Schweisswasser), wodurch es alkalisch und gleichsam seifenartig wird, obgleich diese Substanz durchaus nicht als eine Seife betrachtet werden kann; um das Wasser noch alkalischer zu machen, setzt man auch gefaulten Urin oder Soda oder Seife zu, worauf man es in der Regel auf 60 oder 75° C. erhitzt. Das Fett der Wolle bildet nun mit dem heissen alkalischen Wasser keineswegs eine Auflösung, weil keine Verseifung stattfinden kann, sondern eine Emulsion. Diese Emulsion trennt sich von der Wolle, weil sie sich keineswegs zersetzt, und zwar geschieht dies um so leichter, wenn man in dem Entschweissungsbad auch Walkererde zertheilt. Beim Auswaschen der Wolle in Körben oder durchlöcherten Kästen in fliessendem Wasser wird ihr dann ausser den fremdartigen Körpern, welche durch eine mechanische Wirkung beseitigt werden können, auch das noch anhängende Entschweissungsbad entzogen.

Einfachkohlensaures Natron bildet schon in der Kälte eine Emulsion mit Wolle, welche mit destillirtem Wasser gewaschen wurde, während reines Wasser keine solche bildet. Jene Emulsion setzt eine erdige Materie ab, welche an Alkohol viel Stearerin und Elaierin abgiebt; und dampft man die vom Bodensatz abgegossene trübe Flüssigkeit zur Trockne ein, so giebt sie ebenfalls Fett an den Alkohol ab.

Wenn man Wolle, welche mit kaltem destillirten Wasser ausgewaschen wurde, mit Wasser von 75° C. digerirt, so wird sie milchig, weil sich eine, freilich nur sehr geringe, Portion Fett im Wasser zertheilt.

Wird Wolle, welche mit kaltem destillirten Wasser ausgewaschen wurde, eingeäschert, so findet man, dass sie $4\frac{6}{10}$ p. c. erdiger Materie enthält; wenn man hingegen ein Muster derselben Wolle, nachdem sie mit Alkohol behandelt und weiss geworden ist, einäschert, so wird die Asche kaum $\frac{9}{10}$ p. c. betragen. Welchen Einfluss das Fett mechanisch auf die Farbe der Wolle ausübt, zeigt sich auch deutlich, wenn man einige Gramme einer Wolle, die blos mit kaltem destillirten Wasser behandelt wurde, in einem kleinen gläsernen Kolben mit kochendem Alkohol behandelt; man sieht

dann, dass, sobald der Alkohol das Fett auflöst, die Wolle weiss wird und die aus eisenhaltigem Thon bestehende Materie, welche ihre weisse Farbe maskirte, sich auf dem Boden des Kolbens absetzt.

Aus Merino-Scherwolle zog man folgende Substanzen aus, welche bei 100° C. getrocknet gewogen wurden;

Erdige Materie, welche sich aus dem destillirten Wasser absetzte, worin man die Wolle wusch		26,06
In kaltem destillirten Wasser aufgelöster Schweiss . .		32,74
Mit kaltem dest. Wasser gewaschene Wolle.	Fett, aus Stearerin u. Elaierin bestehend	8,57
	Erdige Materie, auf der Wolle durch das befestigt	1,40
	Durch Alkohol entfettete Wolle . .	31,23
		100,00

Vergleicht man Wolle, welcher ihr Fett entzogen wurde, unter dem Mikroskop mit einem Muster desselben Ursprungs, welches sein Fett noch besitzt, so zeigt sich ein grosser Unterschied: jene besteht aus cylindrischen Fäden, deren Kanten nicht rein, sondern mit kleinen klümperigen Massen besetzt sind; diese aber aus cylindrischen Fasern mit Querstreifen, deren Kanten ganz rein sind.

Setzt man Wolle, welcher ihr Fett entzogen wurde, sechs Stunden lang einer Temperatur von 160° C. aus, im Vergleich mit solcher, die ihr Fett noch besitzt: so nimmt sie eine schwache gelbe Farbe an, während letztere braun wird.

Mit Alkohol ausgezogene Wolle liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure mehr Schwefelsäure als gewöhnliche Wolle.

Der Umstand, dass die Wolle Schwefel verlieren kann, ohne dass ihre Structur merklich verändert wird und dass andererseits auch der Schwefel sie leicht verlässt, um sich mit einem Metall, z. B. Blei zu verbinden, veranlasste zu Versuchen, ob es nicht möglich sei, sie von Schwefel zu reinigen.

Man liess 1 Theil Wolle, $\frac{1}{5}$ Kalk und 40 Th. Wasser 48 Stunden lang mit einander in Berührung. Die Wolle wurde dann gewaschen, ausgerungen, mit verdünnter Salzsäure behandelt, wieder gewaschen und ausgerungen. Der Kalk entzog der Wolle wirklich Schwefel, indem sich Schwefelcalcium bildete, aber Salzsäure entwickelte aus der Wolle, nach ihrer Behandlung mit Kalk, noch Schwefelwasserstoff. Erst bei der eilften Behandlung mit Kalk schien die Wolle an Stärke oder Zähheit verloren zu haben; man nahm aber deren 28 vor; sie war folglich 28 mal, und zwar immer 48 Stunden lang, mit Kalk eingeweicht und auch 28 mal mit Salzsäure behandelt worden, was sechs Monate dauerte.

Die Wolle, welcher ihr Schwefel mittels Kalk entzogen worden ist, hat

sehr an Zähheit verloren; vergleicht man sie unter dem Mikroskop mit einer Wolle gleichen Ursprungs, die ihren Schwefel noch besitzt, so sieht man, dass sie (während letztere aus cylindrischen Fäden mit geraden und reinen Kanten besteht, welche Fäden mit Querstreifen versehen sind) nur mehr viele plattgedrückte, an den Rändern zerrissene Fäden darbietet, die mit Längenstreifen versehen sind; aus lezterem Umstand dürfte man schliessen, dass das häufige Auswinden mehr als die chemische Behandlung die Haare geöffnet hat.

Wolle, welcher ihr Schwefel entzogen wurde, liefert nur noch 0,005 Asche. Kochender Alkohol zog daraus $2\frac{8}{10}$ p. c. Fett aus, aus schwefelhaltiger Wolle gleichen Ursprungs aber $2\frac{4}{10}$ p. c.; dies dürfte dem verschiedenen mechanischen Zertheilungszustande beider Muster zuzuschreiben sein. Entschwefelte Wolle, selbst solche, die mit Alkohol behandelt worden ist, wird, wenn man sie sechs Stunden lang einer Temperatur von 160° C. aussetzt, viel stärker orangefarbig als schwefelhaltige Wolle. Der Kalk entzog der Wolle nicht allen ihren Schwefel, denn während sie vorher beiläufig 2 p. c. davon enthielt, fanden sich nachher noch 0,46 p. c. darin. Durch vergleichende Versuche überzeugt man sich übrigens leicht, dass sich die entschwefelte Wolle durch die metallischen Körper, welche die gewöhnliche Wolle stark färben, gar nicht oder nur noch sehr schwach färbt. *(Comptes rendus* 1840. *prem. Sem. No.* 16.*)*

Ueber das Steinöl (Naphtha) von Amiano, von Pelletier und Walter.

Die Verf. bemerken voraus, dass sie in sehr schönen käuflichen Naphthen Naphthalin gefunden, und sich dadurch von der Vermischung derselben mit künstlichen Brenzölen überzeugt hätten. Die unmittelbar von der Quelle erhaltene Naphtha von Amiano, welche die Verf. untersuchten, war sehr flüssig, bernsteingelb, von starkem, aber angenehmen Geruch, 0,84 spec. Gew., entzündete sich bei Annäherung eines brennenden Körpers, kochte bei 130°, machte Papier durchscheinend, was an der Luft nicht ganz sich verlor. Die Analyse ergab ihre Zusammensetzung zu 86,77 C, 13,17 H.

Schon bei 125° C. treten einzelne Dampfblasen auf und gehen einige Oeltropfen über; bei 130° ist sie in vollem Kochen, die Temperatur bleibt aber nicht lange stationär, sondern steigt rasch. Als der Rückstand 270° zeigte, wurde das Destillat abgenommen, es erschien gelblich, etwas ölig und betrug zwei Drittel der ganzen Masse. Die Destillation wurde bis zu 300° fortgesetzt, das zweite Produkt war gelber und öliger als das erste,

doch noch sehr flüssig; über 300° aber destillirte jetzt ein öliges Produkt, welches zu einer Gallerte erstarrte, darauf eine fettige Materie von butterartiger Consistenz, und eine metallisch glänzende Kohle blieb zurück.

Die butterartige Materie wurde durch wiederholte Destillationen, wobei jedesmal die ersten Portionen, die deutlich etwas Oel enthielten, abgesondert wurden, und durch Auflösen in kochendem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Sie ist weiss, fest, in Aether und ätherischen Oelen leichtlöslich, in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem löslicher, beim Erkalten in Flocken sich aussondernd, Säuren und Alkalien wirken nicht merklich darauf. Kurz, sie verhielt sich als Paraffin, und zeigte bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung.

Das erste Destillat der rohen Naphtha war bei 130 bis 270° erhalten, und sonach ohne Zweifel ein Gemenge mehrer Produkte, unter welchen auch die Naphtha Saussure's sich finden musste, die, obwohl sie nach diesem Chemiker bei 85° siedet, durch die damit verbundenen Körper zurückgehalten werden konnte. Durch zahlreiche Rectificationen, wozu jedesmal nur das erste Drittel jeder vorhergegangenen Operation genommen wurde, gelang es, die Naphtha zu isoliren.

Die so erhaltene reine Naphtha betrug nur den zwanzigsten Theil der rohen Naphtha (von Amiano), doch war der Siedepunkt nicht absolut fix, sondern oscillirte zwischen 83 und 85°. Sie war vollkommen flüssig und durchsichtig, und verflüchtigte sich an der Luft vollständig. Ehe man sie der Analyse unterwarf, wurde sie noch über wasserleere Phosphorsäure destillirt, die keine andere Wirkung darauf äussert, als sie von Feuchtigkeit zu befreien.

Die Zusammensetzung dieser Naphtha ergab sich in zwei Versuchen zu:

C	86,2	86,1
H	13,7	13,8

Die Dichtigkeit des Dampfs fand man = 3,3.

Es wurden nun die öligen Produkte untersucht, die man bei höheren Siedepunkten gewann, und die unzähligen Rectificationen unterworfen wurden, ohne dass sie feste Siedepunkte erhielten. Es traten nur Stadien ein, wo der Siedepunkt einige Zeit beständig blieb. Diese Produkte waren keinem andern chemischen Agens zuvor unterworfen, als nur der Dest. über Phosphors., um sie von aller Feuchtigkeit zu befreien. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Siedepunkt:	Zusammensetzung:	Dichtigkeit des Dampfs:
100 — 115°	86,5 C. 13,5 H.	3,7
115 — 120	85,8 13,4	3,8
120 — 130	87,6 13,3	3,9
140 — 145	86,7 13,4	4,1

Der Siedepunkt der Naphthaöle war bei 145° nicht bleibend, man erhielt noch solche bei höheren Temperaturen, einige Analysen auch dieser Produkte gaben aber stets 86 — 87 C. und 13 — 14 H.

Bei der Arbeit der Verf. über die brenzlichen Oele der Harze war es gelungen, durch Behandlung mittels Schwefelsäure daraus wohl bestimmte Materien zu erhalten; sie haben dieses Verfahren auch bei der Untersuchung der Naphtha angewendet. Die Kohlenwasserstoffe werden im Allgemeinen von den Säuren, namentlich in der Kälte, wenig angegriffen, bisweilen vereinigen sie sich damit, selten aber erleiden sie eine wesentliche Veränderung, namentlich die Naphtha und ihre Glieder; wenn aber auch die durch Schwefelsäure aus der Naphtha erhaltenen Körper Produkte der Reaction wären, so würden sie doch nicht minder ihren Rang unter den bestimmten Verbindungen einnehmen.

Bei der Vermischung von Naphtha und Schwefelsäure in der Kälte bemerkt man eine schwache Temperaturerhöhung des Gemenges; die Säure färbt sich roth, die Naphtha verliert ihre bernsteingelbe Farbe, wird roth, und wird sie nun abgegossen, destillirt und aufs Neue mit Schwefelsäure behandelt, tritt keine Temperaturerhöhung mehr ein, die Säure färbt sich noch roth, aber weniger intensiv, und die Naphtha bleibt farblos. Nach vier- bis fünfmaliger Behandlung mit Schwefelsäure und eben so vielen nachherigen Destillationen wird die Säure durch die Naphtha nicht mehr gefärbt. Bei der Destillation der so erhaltenen Naphtha erhält man nun sehr leicht Produkte, deren Siedepunkte, wenn auch nicht absolut fix, doch in sehr engen Gränzen eingeschlossen sind. Folgende Tafel enthält die Analyse dieser Produkte; sie waren durch Destillation über wasserleere Phosphorsäure von aller Feuchtigkeit befreit.

	Siedepunkt:	Zusammensetzung:		Dichtigkeit des Dampfs:
Naphtha	90°	86,5 C.	13,8 H.	3,42
Naphthen	115	85,7	14,6	4,0
	165 — 170	86,5	13,4	4,9
Naphthol	190	86,7	13,2	5,3
	190 — 220	87,2	13,5	6,0

Naphtha. Zwischen der durch directe Destillation erhaltenen, bei 85° siedenden und der durch Behandeln mit Schwefelsäure erhaltenen, bei 90° siedenden wurde kein Unterschied bemerkt. Nur wird die durch die blosse Destillation erhaltene, bei 85° siedende Naphtha durch Schwefelsäure etwas rosenfarbig und ausgewaschen, und über wasserleerer Phosphorsäure destillirt, kocht sie nun erst bei 90°. Es scheint sonach, dass die mit Schwefelsäure nicht behandelte Naphtha noch einen sehr leichten, sehr flüchtigen Kohlenwasserstoff enthält, der durch Schwefelsäure absorbirt wird.

Nach dem spec. Gew. des Dampfs ist die rationelle Formel wahrscheinlich $= C_{14} H_{26}$ (86,8 C, 13,2 H).

Die Naphtha wird von chemischen Agentien wenig angegriffen. Schwefelsäure und Salpetersäure üben in der Kälte keine Wirkung darauf aus; in der Hitze aber wird sie von concentrirter Schwefelsäure verkohlt und zuweilen mit Entflammung; mit wasserleerer Schwefelsäure aber entzündet sie sich selbst in der Kälte. Erst durch vielfach wiederholte Destillationen wird sie durch Salpetersäure verändert, das wesentliche Produkt ist eine weisse flockige, in Wasser schwerlösliche, in Alkohol und Alkalien leichtlösliche Substanz, die mit der von LAURENT bei Behandlung des Schieferöls mit Salpetersäure erhaltenen Ampelinsäure übereinstimmen möchte.

Leitet man einige Zeit Chlor durch Naphtha bei geringer Erwärmung, so erhält man eine gelbliche, ölartige, schwer entzündliche Verbindung, die schwerer ist als Wasser. Mit Hülfe eines Dochts verbrannt, verbreitet sie einen Rettiggeruch, ähnlich wie Chlorretinnaphtha und Chlorbenzoyl. Diese Verbindung lässt sich nicht destilliren, weil sie durch Wärme zersetzt wird, von den meisten chemischen Agentien, Säuren und Alkalien u. s. w. wird sie indess nicht angegriffen. Jod löst sich in der Naphtha leichter in der Wärme als in der Kälte, beim Erkalten krystallirt der Ueberschuss aus und die Naphtha scheint nicht verändert zu sein. Nimmt man aber Chlornaphtha, oder vielmehr das Produkt der Reaction des Chlors auf Naphtha, und behandelt dieses mit Jodkalium, so erhält man ein Produkt, in welchem das Chlor durch Jod zersetzt ist, ohne Veränderung der physischen Eigenschaften der neuen Verbindung, Brom verhält sich wie Jod.

Naphthen (Naphthène). Dieser Körper unterscheidet sich von der Naphtha durch eine etwas grössere Dichtigkeit, er ist öliger, weniger flüchtig an der Luft, siedet, wie bereits angeführt, bei 115° C. und die Dichtigkeit seines Dampfs ist $= 4$. Nach der oben angeführten Analyse kann man dafür die Formel aufstellen:

C	16	=	1224,32	85,9
H	32	=	200,00	14,1
			1424,32	100.

Die berechnete Dichtigkeit des Dampfs ist dann $\frac{15,6828}{4} = 3,92$, was mit dem Versuch nahe übereinstimmt.

Die chemischen Eigenschaften des Naphthens sind fast dieselben, wie wie die der Naphtha.

Naphthol. Die Zusammensetzung dieses Körpers kann durch folgende Formel dargestellt werden:

C	24	=	1836,48	86,9
H	44	=	275,00	13,1
			2111,48	100.

Die berechnete Dampfdichtigkeit ist $\frac{22,464}{4} = 5,6$, was nahe mit dem Versuch (5,3) übereinstimmt. In seinen chemischen Eigenschaften unterscheidet sich das Naphthol wenig vom Naphthen, nur giebt es durch Behandeln mit Salpetersäure auch eine harzige Materie, die einen dem Anisöl ähnlichen Geruch besitzt. *(J. de Pharm.* 1840. *Sept. p.* 549—569.)

Versuche über das Entfärbungsvermögen verschiedener Kohlensorten, von Herberger.

Die Versuche wurden so angestellt, dass man die zu entfärbenden Flüssigkeiten durch einen mit der zu prüfenden Kohle (vom Korne des feinsten Schiesspulvers) gefüllten, mit einer Hülse (um durch Wasser beliebig erwärmt werden zu können) umgebenen Bleicylinder filtrirte. — Die Entfärbungsflüssigkeiten sind: 1) Neutrale schwefelsaure Indiglösung, $\frac{1}{000}$ Indig enthaltend; hier bedeutet 1 300 Gr. Flüss., entfärbt durch 10 Gr. Kohle. 2) Wässrige Lackmusinfusion; hier ist 1 = 150 Gr. Flüss., entfärbt durch 10 Gr. Kohle. 3) Curcumaauszug mit Weingeist von 90 p. c.; 1 = 120 Gr. Flüss., durch 10 Gr. Kohle entfärbt. 4) Rother Burgunder; 1 = 115 Gr. Flüss., durch 10 Gr. Kohle entfärbt. 5) Wässriger Heidelbeerenauszug; 1 = 210 Gr. Flüss., durch 10 Gr. Kohle entfärbt. 6) Löwenzahnwurzeldecoct; 1 = 80 Gr. Flüss., entfärbt durch 10 Gr. Kohle. 7) Fernambukdecoct; 1 = 120 Gr. Flüss., entfärbt durch 10 Gr. Kohle. 8) Auflösung von 1 Th. Runkelrübenrohzucker in 20 Th. Wasser; 1 = 80 Gr. Flüss., entfärbt durch 10 Gr. Kohle. 9) Lösung von 1 Th. Colonialrohzucker in 20 Th. Wasser; 1 = 90 Gr. Flüss., entfärbt durch 10 Gr. Kohle. — Man brachte stets 10 Grm. Kohle in den Cylinder und goss die Flüss. bruchweise auf die vorher mit destill. Wasser imprägnirte Kohle, so lange sie noch farblos ablief; zuletzt wurde die zurückgehaltene Flüss. durch dest. Wasser verdrängt. Bei der Curcumatinctur wurde natürlich Weingeist statt des Wassers angewendet. Uebrigens kommt es nicht selten vor, dass eine für den einen Farbestoff abgestumpfte Kohle auf einen andern doch noch eine gewisse Einwirkung zeigt. Reine Kohle zeigte dies jedoch nie. — Die Tabelle und deren Inhalt erklären sich übrigens von selbst.

Art der Kohle.	Temp. +°	1 Max.	1 Min.	2 Max.	2 Min.	3 Max.	3 Min.	4 Max.	4 Min.	5 Max.	5 Min.	6 Max.	6 Min.	7 Max.	7 Min.	8 Max.	8 Min.	9 Max.	9 Min.
Knochenkohle (aus der	12-15	1		1		1		1		1		1		1		1		1	
hies. Rübenzuckerfabrik).	35-40	1,5	1,4	1,2	1,1	1		1,3	1,2	1		1		1		1,3	1,1	1,5	1,4
	60-65	1,8	1,6	1,5	1,3	1,5	1,4	1,6	1,5	1,8	1,7	1	0,8	1,5	1,3	1,6	1,4	1,8	1,6
„ selbst bereitet aus frischen	12-15	1,2	1,1	1,2	1,1	1,1	1	1,2	1	1,1	1	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1	1,2	1,1
Knochen, lufthaltig.	60-65	1,9	1,7	1,7	1,5	1,7	1,6	1,7	1,6	2,1	1,8	1,1	0,9	1,7	1,5	1,7	1,6	1,8	1,6
„ selbst bereitet aus alten	12-15	1	0,9	1	0,8	1		1	0,9	1	0,9	1	0,8	1		1		1	
Knochen, lufthaltig	60-65	1.6	1,4	1,4	1,2	1,4	1,3	1,4	1,3	1,7	1,4	1	0,8	1,4	1,2	1,4	1,3	1,6	1,5
„ käuflich, bräunlich-schwarz,	12-15	1,2	1,1	1,1	1	1,2	1,1	1,2	1	1,1	1	1		1,2	1	1,2	1,1	1,3	1,2
aus einer Salmiakfabrik.	60-65	1,8	1,7	1,6	1,4	1,5	1,4	1,7	1,5	1,8	1,6	1	0,9	1,5	1,3	1,6	1,5	1,8	1,6
„ unter der Rothglühhitze dar-	12-15	0,6		0,5		0,6		0,55		0,5		0,7		0,6		0,6		0,65	
gestellt.	60-65	—		—		—		—		—		—		—		—		—	
„ käuflich, mit Säure behan-	12-15	1,9	1,8	1,6	1,4	1,7	1,5	1,6	1,5	1,9	1,8	1,8	1,6	1,7	1,5	1,6	1,5	1,6	1,5
delt.	60-65	2,2	2,1	2	1,8	1,9	1.8	1,9		2,2		1,6		2,1		1,9	1,7	2	1,9
„ mit Säure behandelt, dann	12-15	42		33		25		30		34		22		29		19		21	
mit Pottasche geglüht.	60-65	48		40		29		36		40		30		36		25		26	
„ bei Rothglühfeuer unter Luft-	12-15	1,2	1,1	1,3	1,2	1		1,1	1	1		1,2	1	1,1	1	1,1	1	1,2	1,1
abschluss erhalten, u. sodann	60-65	2	1,8	1,8	1,7	2		1,8	1,6	1,7	1,4	1		1,8	1,7	1,9	1,7	2	1,8
möglichst luftfrei angewandt																			
Blut, mit Kreide gebrannt.	12-15	17	16	14		10		11,5		13,6		9		12		10		10,5	
	60-65	20	18	18		15		15,4		18,2		9		17		13,7		14,2	
„ mit Pottasche gebrannt.	12-15	46	44	35	34	24	22,6	30	28,3	37	35,2	28	27	34	31,7	24	19,9	25	24
	60-65	49	47	41	40	31	29	36	34	43	41	26	24	42	41,5	31	29,3	34	32,7
„ mit weisser Knochenasche	12-15	10	9	7	6.5	6		7		10		9		9,2		9	8,5	9	8
gebrannt.	60-65	13	12	10	9,2	8,5		9,3		12,5		9		12,2		11	9,7	11,2	10,1
Leim, mit Pottasche gebrannt.	12-15	34	32	28		14		12		24,7		26,5		20		13	12	16	14,5
	60-65	—		—		—		—		—		—		—		—		—	

Ungebrannter Kienruss.	12-15	42	4	3	2,8	4,2	1,4	3,3	2,9	3,4
	60-65	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kienruss, mit Pottasche gebrannt.	12-15	13 12	11 10,2	8 7,5	10 9,3	11 10,6	10 9,4	11 10,4	9 8	10 9,2
	60-65	15 14,2	13 14	11 10	13 12,2	13 12,8	10	15	12 11,2	12 11
Weinsteinkohle, frisch gebrannt u. erkaltet, lufthaltig.	12-15	0,5	0,3	0,2	0,25	0,4	0,25	0,36	0,4	0,5
	60-65	0,8	0,4	0,3	0,37	0,6	0,20	0,45	0,6	0,8
Holzkohle, unter Rothglühhitze ber., lufthaltig.	12-15	0,2	0,2	0,15	0,25	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	60-65	0,3	0,3	0,2	0,33	0,3	0,1	0,25	0,3	0,3
„ bei Rothglühhitze ber., lufthaltig.	12-15	0,4	0,3	0,29	0,29	0,3	0,3	0,33	0,4	0,4
	60-65	0,6	0,5	0,39	0,38	0,5	0,3	0,51	0,6	0,7
„ „ luftfrei.	12-15	0,5	0,4	0,29	0,42	0,5	0,3	0,3	0,4	0,5
	60-65	0,7	0,62	0,33	0,41	0,7	0,2	0,51	0,65	0,7
„ mit weisser Knochenasche gegl., lufthaltig.	12-15	0,6	0,5 0,43	0,31 0,29	0,4	0,36	0,4	0,45	0,5	0,5
	60-65	0,8	0,7 0,61	0,38 0,33	0,5	0,42	0,36	0,52	0,7	0,75
Buchsbaumkohle, lufthaltig.	12-15	0,4	0,3	0,3	0,28	0,29	0,29	0,35	0,3	0,4
	60-65	0,6	0,48	0,4	0,29 0,26	0,37	0,30 0,26	0,42	0,5	0,57
Kohle, durch Zerstörung von Holz mittels Schwefelsäure.	12-15	0,25	0,22	0,3	0,37 0,32	0,3	0,3	0,2	0,25	0,3
	60-65	0,4	0,26	0,4	0,43	0,4 0,36	0,34	0,25	0,35	0,4
Weidenkohle, lufthaltig.	12-15	0,5	0,4 0,31	0,31	0,39	0,32 0,29	0,23	0,36 0,31	0,5	0,5
	60-65	0,77	0,6 0,51	0,38	0,45	0,38 0,33	0,25	0,4 0,36	0,75	0,75
W....'sche Kohle	12-15	1	1	0,9	1	1	1	1	0,9	1
Torfkohle, lufthaltig.	„	0,5	0,5	0,6	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5
Verkohltes bitum. Holz.	„	0,9	1	0,8	0,9	0,9	1	0,9	0,9	0,9
Belgische Coaks.	„	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5
Coaks a. Backkohl. v. St. Ingbert	„	0,4	0,45	0,4	0,4	0,5	0,45	0,5	0,4	0,4
Englische Backkohle.	„	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Backkohle v. St. Ingbert, beide frei von Schwefelkies etc.	„	0,3	0,3	0,3	0,25	0,3	0,3	0,25	0,25	0,3

(Jahrb. für prakt. Pharm. 1840. *S.* 77 — 88.*)*

Analyse der *rad. Hellebori nigri*, von E. Riegel.

Die ächte Christwurzel, wild oder cultivirt, hat einen rundlichen, schwarzen, gefurchten und höckrigen Stock von der Grösse einer Wallnuss, an dem strohhalmdicke, glatte, zähe, runde, fleischige, oft in einander geschlungene, einige Zoll lange, aussen schwarzbraune, innen weisse, scharf und ekelhaft schmeckende, unangenehm ranzig riechende, nach dem Trocknen zerbrechliche, an Geruch und Geschmack schwächere Fasern sitzen.

Das Decoct wird von essigs. Blei weiss, von Sublimat weisslich, von Alkohol, Jodtinctur, Leimlösung, Brechweinstein gar nicht gefällt, von Schwefelsäure wenig getrübt, von Eisenchlorid braun gefärbt, von Ammoniak schwach bräunlich, flockig gefällt, von Eisenvitriol unbedeutend graulich getrübt.

Durch Destillation mit Wasser erhält man nur Spuren eines ätherischen Oels. Aether zieht eine bräunlichgelbe, beissend schmeckende, widrig riechende, in der Wärme nicht austrocknende, Papier bleibend befleckende Substanz aus, welche in Aether mit saurer Reaction, in Alkohol wenig, in Wasser gar nicht, in äth. und fettem Oele gut löslich ist, in der Hitze zerstört wird, mit Alkalien seifenartige Verbindungen giebt, auch durch Kochen mit Wasser und Magnesia die saure Reaction verliert. Es konnte jedoch daraus eine flüchtige fette Säure nicht dargestellt werden.

Weingeist zieht bittern Extractivstoff und ein in Aether unlösliches Harz aus; Wasser dann noch einen gefärbten Extractivstoff, Gummi, Kali- und Kalksalze; verdünnte Salzsäure phosphorsauren Kalk und etwas Thonerde; verdünnte Kalilauge verhärtetes Eiweiss.

Die quantitativen Resultate sind folgende:

Aetherisches Oel	Spuren
Scharfes fettes Oel	35,0
Bittere Extractivstoffe	86,0
Gummi mit phosphors. Kalk	32,0
Brauner Farbstoff mit Kali- u. Kalksalzen	135,5
Phosphors. Kalk und Thonerde	9,5
Verhärtetes Eiweiss	13,5
Pflanzenfaser	552,0
Wasser und Verlust	115,5
	100,0.

(*Arch. der Pharm. XXIV.* 1S. 30 — 38.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Register des elften Jahrganges 1840.

I. Sach-Register.

(Die Ziffern zeigen die Seitenzahlen an.)

Accouplement nach Gerhardt. 360.
Acechlorplatin nach Zeise. 66. Bereitung. 68. Eigensch. 69. Zusammensetzung. 70. Zersetzungsproducte. 71 ff. Verhalten zu Kali und Ammoniak. 81.
Aceplatinoxydul, Bildung n. Zeise. 71.
Acetal, Bildung n. Regnault. 18.
Aceton, Darstellung n. Zeise. 65. Verhalten zu Platinchlorid. 65. Einige Verbindungen desselben n. Plantamour. 111. Alte Anwendungsarten desselben n. Brandes. 191. Verhalten zu Kalihydrat n. Löwig und Weidmann. 529. zu Kalium. 531. Theorie seiner Zusammensetzung. 532. Zersetzung durch Kali n. Dumas. 636.
Acide choléique Demarçay's. 218.
Acides conjugués n. Gerhardt. 360.
Aconitsäure, Bildung aus Citronsäure nach Crasso. 440. Analyse. 441. Aetherverbindung. 441 und 523.
Acrol, Berzelius Ansicht von der Natur des —. 754.
Adipinsäure, Analyse v. Bromeis. 615.
Aepfelsäure, Darstellung n. Bley. 525.
Aequipollenz, chemische, n. Gay-Lussac. 56.
Aequivalente, Liebig's Ansicht über —, den Atomgewichten gegenüber. 96.
Aethal, Zersetzung durch Kali n. Dumas. 632. Aethalsäure, Analyse und Eigenschaften. 632.
Aether: Bildung nach Rose u. Wittstock. 2. Versuche von Kuhlmann über — Bildung durch Chloride, Fluoride und wasserfreie Säuren. 316. Einfluss des Luftdrucks dabei. 323. Zersetzung durch Chlor. 19. durch Schwefelsäure n. Rose und Wittstock. 7. durch Kalium und Natrium n. Kuhlmann. 229. durch Baryt. 230. — Verbindungen mit Chloriden. 231. Flusssaurer Aether, Darstellung und Eigensch. n. Reinsch. 506. — arten, Constitution, 360. zusammengesetzte, Zersetzung durch Kali. 643.
Aetherkohlensäure n. Dumas. 645.
Aetherol, Bildung. 7.
Aetherische Oele aus der Reihe $C_5 H_8$, Untersuchung von Soubeiran und Capitaine. 170. 177.
Aethusa Meum, Analyse der Wurzel v. Reinsch. 165.
Alcornin, Darstellung und Eigensch. n. Frenzel. 552.
Aldehyd, Bildung n. Liebig. 375. Berzelius über — und verwandte Körper. 753. Zersetzung durch Kali n. Dumas. 637.

Alembrothsalz, Bildung n. Kane. 90. 394.
Alkaloide; Bijodüre derselben. 47. Verhalten zu Pikrinsalpeters. 493.
Alkarsinbildung als Reagens auf Essigsäure. 224.
Alkohol, Zersetzung durch Chlor. 18. Umwandlung in Holzgeist. 18. Verhalten zu Baryt n. Kuhlmann. 230. n. Dumas. 643. Verh. zu Kalihydrat. 631. Verbindungen mit negativen Metallchloriden n. Kuhlmann. 231. Zersetzung durch dieselben, so wie durch Fluoride und wasserfreie Säuren. 316 ff. Zusammensetzung der durch Schwefelsäure aus — gebildeten schwarzen Substanz u. Erdmann. 785. Berzelius über — und analoge Körper. 753.
Alloxantinamid Berz. = Dialursäure Liebig. 768.
Aloësäure, Darstellung n. Boutin. 331. Zusammensetzung. 333. Anwendung zum Färben der Seide. 334.
Ameisenäther, Formel n. Gerhardt. 360. Verhalten zu Natrium nach Löwig u. Weidmann. 455. Darstellung n. Wöhler. 847.
Ameisenöl, Stenhouse über Döbereiners künstliches — 843.
Ameisensäure, Bildung aus Spiräain. 184. Werth derselben als Reductionsmittel des Goldes. 396. Bildung aus Weinsäure. 542. Vorkommen im Terpentinöl. 576.
Amid-Theorie von Kane. 406.
Ammoniak, wasserfr. schwefels., Darstellung und Zusammens. n. Rose. 140. kohlens., Darstellung n. der Pharm. Hafn. 244. Verbind. mit Quecksilberchlorid nach Mitscherlich. 285. Verhalten zu Quecksilbersalzen. 325. Verb. mit Senföl. 359. Verbindungen des — und seiner Salze mit Chloriden und Salzen des Kupfers und Zinks n. Kane. 357. Constitution der Ammoniakverbindungen nach Gerhardt. 360. Theorie von Kane. 406.
Ammoniacum, *Gummi*, kommt von *Dorema ammoniacum*.
Amygdalin, amorphes, in den Blättern des Kirschlorbeers und der Rinde der Traubenkirsche n. Simon. 95. Amygdalingehalt der *amygdal. barbarae amarae* n. Geiseler. 403. der Pfirsich- und Kirschkerne. 403.
Anilin, Zersetzungsprodukt des Indigs n. Fritzsche. 430.
Anisöl, Untersuchung von Cahours. 830. Zersetzung durch Salpetersäure. 830.
Anthracenes, salpetrigs. 390. Anthracenis, salpetrigs. 390. Anthracenos, salpetrigs. 391. Anthracenus. 390. 392.
Anthracin, Zersetzungsprodukte durch Salpetersäure nach Laurent. 389. Unterschied von Pyrin. 390.
Antimon: Unterscheiduug vom Arsen n. Bischoff. 419. — Oxyd, krystall., Darstellung n. Mitscherlich. 287. Versuche von Brandes und Müller üb. Darstellung des — 193. — chlorid, Verhalten zu Alkohol. 231. 317. zu Chlorwasserstoffäther. 233. zu Holzgeist. 322. — sulfür-Schwefelnatrium, Darstellung n. Kircher. 39. — sulphid, Verhalten zu Natron. 288.
Apoglucinsäure, Untersuchung von Mulder. 669.
Aposepsie, Defin. nach Liebig. 374.
Apparat von Liebig zu Bestimmung von Kohlens. und Schwefelwasserstoff in Mineralwässern. 54. von Hess zur Elementaranalyse. 289. von Kuhlmann zu Beobachtung des Luftdrucks bei der Aetherbildung. 323. von Wittrin zur Extractbereitung. 289. von Regnault zu Beobachtung der spec. Wärme. 739. von Wittstein zu Darstellung der Blausäure. 725. von Biot zu Beobachtung der kreisförmigen Polarisation. 742. von Johnston zu Darstellung fester Kohlens. 722. von Hare zur Wasserbildung. 737. zu Bestimmung des spec. Gew. von Kopp. 725. zu Beobachtung der Cohäsion der Flüssigkeiten von Kopp. 830.
Aqua lauroceraси u. *amygd. amar.*, Unterscheidung n. Veltmann. 592.
Arsenik, Darstellung im Kleinen nach Bette. 331. Versuche über die Unterscheidung des — vom Antimon bei der Methode von Marsh nach Bischoff. 419. Nachweisung des — in gefärbten Flüssigkeiten n. Elsner. 380. Methoden von Persoz zu Nachweisung des — 843. Dever-

gie über die gerichtliche Nachweisung des — 581. Normales — des Körpers. 583.
Arsenige Säure, Färbung der Sicherheit wegen. 31.
Arsenjodür, Darstellung. 331.
Asa foetida, Ursprung n. Lindley. 449.
Asparagin der Hopfenkeime. 119. Verhalten unter hohem Drucke n. Erdmann. 637.
Asphalt, Analyse von Boussingault. 688.
Astragulus strobiliferus, Mutterpflanze des Traganths. 466.
Atomgewichte der einfachen Körper n. Berzelius. 1.
Atomvolumen, Kopp über das — der Elemente und binären Verbindungen. 849.
Auflösung: Kopp über die gleichzeitige — zweier Salze in Wasser. 508.
Azomarinsäure, Darstellung und Eigenschaften n. Laurent. 388.
Azeyte de Sassafras liefert das *Laurel oil*. 348.
Baldriansäure, Entstehung aus Kartoffelfuselöl. 633. Analyse. 634. Zersetzung durch Chlor. 634.
Balsamus copaivae: Bindemittel für — in Pillenform n. Geiseler. 393.
Bandwurm, abyssiuische Mittel gegen den — 12.
Baryt, chlors. Darstellung n. Duflos. 782.
Baumöl: Versuche von Buchner über das Verhalten des — zu Chlorkalk. 233.
Belladonnae extr. Bereitung und Eigensch. n. Brandes. 303.
Benzamid, Formel n. Gerhardt. 360.
Benzoil: cyanwasserstoffsaures n. Zinin. 461. Verh. zu Ammoniak. 461. zu Schwefelwasserstoff. 462.
Benzoësäure: kritische Uebersicht der Darstellungsmethoden n. Euler und Herberger. Zersetzung durch Chlor und Brom n, Herzog. 492.
Benzoin, Bildung n. Zinin. 460.
Benzoyl, Formel n. Löwig. 455.
Benzoylige Säure. 454.
Benzoyloxyd. 454.
Benzoylwasserstoff: Verhalten zu Blausäure und Kali n. Zinin; neues Produkt. 460.
Bergamottöl, Constitution n. Soubeiran u. Capitaine. 173. Specielle Untersuchung durch dieselben. 879.
Bernsteinsäure, Bildung durch Erhitzung der Stearinsäure mit Salpetersäure. 613.
Beryllerde: Trennung von Thonerde und Eisenoxyd nach C. G. Gmelin. 427. Verhalten zu Kalilauge. 427. 438. Beiträge zu Kenntniss der — von Schaffgotsch. 438. Unterschied des Hydrats von der geglühten Erde. 439. Verh. zu Alkalien. 438. zu Säuren. 439.
Besana, abyssinische Wurmrinde. 12.
Bibromisatin, Darstellung und Eigensch. n. Erdmann. 307. Bibromisatinsäure. 308.
Bichlorisatin und Bichlorisatinsäure; vorläufige Notizen. 115. Specielle Untersuchung v. Erdmann. 299. Analysen. 300. Salze. 300 ff. Verhalten zu Metallsalzen. 306.
Bijodüre der Alkaloide n. Bouchardat. 47.
Bilifellinsäure, Bildung, Zusammensetznug, Eigensch. n. Berzelius. 206. 218.
Bilifulvin, Darstellung und Eigenschaften. 216.
Bilin, Hauptbestandtheil der Galle n. Berzelius. 205 ff. Darstellung. 205. Eigenschaften. 208. Metamorphosen. 209.
Biliverdin, Darstellung und Eigensch. 215.
Bittermandelöl, neue Zersetzungsprodukte desselben, n. Zinin. 460.
Blasenventile n. Zenneck und deren Anwendung. 724.
Blei, Devergie über das normale — im Körper. 593.
Bleihyperoxyd: Versuche von Böttger über das Verhalten vieler organischer Körper zu — in der Hitze. 472.

Bleioxyd, kryst., Darstellung n. Mitscherlich. 284. -hydrat, Untersuchung v. Mulder. 102. — chroms., Reduction n. Marchand. 103. — kohlens. Bereitung nach Bette. 313. — schwefels. löst sich in weins. Ammon. 592.
Bleiweiss: Mulder's Analyse verschiedener — sorten. 100. Gehalt des — an Chlorblei. 100. — pflaster, Bereitungsarten. 315. n. Monheim. 112.
Blut: Hamburger's Versuche über die Gerinnung des — durch viele anorganische und organische Substanzen. 42. Analysen von Menschen- und Thier- — von Simon. 237.
Blutegel, Wiederbenutzung. 16. Aufbewahrung nach Alth. 401. Erfahrungen über Zucht der — in Teichen von Hedrich. 348.
Blutroth, Zersetzung durch Chlor. 517.
Boden, Veränderung durch die Pflanzen n. Braconnot. 577.
Boloretin, fossiles Harz. 567.
Borax, Zersetzung durch Honig n. Storch. 108. — säure, Reindarstellung n. Wackenroder. 235. — Weinstein, Bereitung n. Storch. 108.
Βουχοῦρι, Storaxpflanze. 11.
Braunkohle, Bildungstheorie, n. Liebig. 375.
Braunschweiger Grün, Zusammensetzung n. Kane. 339. 394.
Brayera (nicht *Bracera*) *anthelmintica*, Wurmmittel. 13. Untersuchung durch Wittstein. 412.
Brechweinstein; Knapp über das in der Mutterlauge des — vorhandene Salz und über basischen — 52. Ueber Vergiftung durch — nach Orfila. 591.
Brenzaconitsäure. 440. 442.
Brenzcitronsäure. 440.
Brom: Wirkung auf Indig. 113. 307.
Bromisatin, Darstellung n. Erdmann. 307.
Brucin, Verhalten zu Pikrinsalpetersäure. 493.
Buchuri-jag, Steropöl. 11.
Bufo variabilis, Analyse des Blutes, von Simon. 238.
Butter, Menge derselben in der Kuhmilch bei verschiednem Futter. 51.
Cacaobutter, Untersuchung von Stenhouse. 847.
Calorimeter, von Hess. 723.
Camphène, defin. n. Soubeiran u. Capitaine. 170. *Camphen* n. Delille. 867. *Camphilen*. 871.
Cannabis sativa, Analyse der Blätter n. Schlesinger. 490. n. Bohlig. 519. Analyse des Pollen. 490.
Cannabis indica, Anwendung in Ostindien n. O'Shaugnessy. 523.
Cantharidium oleosum, Bereitung n. Buchner. 227. Anwendung. 228.
Capbern, Analyse des Mineralwassers zu — 15.
Cardui benedicti hba. Extractausbeute. 364.
Cascarillae cort., Extractausbeute. 364.
Cascarillöl, Analyse von Wölfel. 828.
Casein der Krystallinse und des Blutes nach Simon. 561. Caseate. 564. Menge in der Kuhmilch bei verschiednem Futter. 51.
Cassiarinde, Mutterpflanze ders. n. Wight. 91.
Catechu: Verfälschung mit Blut. 158. Vergleichende Untersuchung zweier natürlichen u. einer künstlichen Catechusorte des Handels von Reinsch. 476.
Centaurei herba, Extractmenge. 364.
Cephalot, Darstellung und Eigenschaften. 761.
Cerebrot, Darstellung u. Eigensch. 760.
Ceroxyd, durch W. gefüllt. 98.
Chamomillae flores, Extractmenge. 364.
Chelerythrin, Darstellung aus Glaucium luteum. 37.
Chelidonin, Analyse von Will. 604.
Chinin, Löslichkeit in W. n. Mouchon. 400. Verhalten zu Pikrinsalpetersäure. 493.
Chlor; Einwirkung desselben n. Malaguti auf Alkohol. 18; auf Chlorwasser-

stoffäther. 19; auf Schwefelwasserstoffäther. 22; auf Holzätherverbindungen 24; auf Chloroform. 26; Bemerkungen von Liebig über Malagutis Producte. 27; Einwirkung des — auf Gallerte n. Mulder. 40; auf Doppeltschwefelätherin. 147; auf Indigoblau n. Erdmann. 113, 289 ff.; Einwirkung auf Blutroth, Protein u. Xanthoproteins. n. Mulder. 517; Einwirkung auf Humussubstanz n. Mulder. 679; auf Valeriansäure. 634; auf Hellenin. 312.
Chloräther Malagutis, Bildung und Formel. 17.
Chlorätheral, Bildung, Formel, 17.
Chlorätherin: Verh. zu Einfach, dreifach, u. fünffach Schwefelkalium und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium n. Löwig. 145 ff.
Chlorätheroxalsäure 799.
Chloräthyl, Verb. mit negativen Metallchloriden. 232. Verh. zu Chlor. 19.
Chloral, Formal. 17; unlösliches, Eigensch. n. Regnault. 28.
Chloraluminium, Verh. zu Alkohol. 318.
Chloranilharz n. Erdmann. 113. 307.
Chloranthracenos n. Laurent. 392.
Chlorarsen, Verh. zu Alkohol. 318.
Chlorcyanverbindung, neue, n. Stenhouse. 89.
Chloressigsäure: Zersetzung durch Kali n. Dumas. 64.
Chlorhellenin, chlorwassertoffs. n. Gerhardt. 312.
Chlorhuminsäure n. Mulder. 679.
Chloride: Kuhlmann über das Verhalten der — zu Alkohol, Aether und Holzgeist. 231. Aetherbildung durch — 316.
Chlorigs. Leim n. Mulder. 40. — Protein n. Mulder. 517.
Chlorindatmit, Bildung u. Zusammensetzung n. Erdmanu. 295.
Chlorindopten, Bildung, Eigenschaften u. Zusammensetzung n. Erdmann. 113. 293.
Chlorindoptensäure. 295.
Chloriridium, Darstellung n. Fellenberg. 424.
Chlorisatin, Darstellung. 114. Eigensch. Zusammensetzung. 296.
Chlorisatinsäure, Bildung u. Eigensch. 114. Salze. 296.
Chlorisatyd u. Chlorisatydsäure. 116.
Chlorkalk; über den — als Prüfungsmittel fetter Oele. 233. Verfertigung von Salben, welche — und Schwefel enthalten. 880.
Chlorkohlenoxydäther, Formel n. Gerhardt. 360.
Chlorkupfer, basisches, Bereitung u. Zusammensetzung n. Kane. 339.
Chlorkupferammoniak d. Zersatzungsprodukte n. Kane. 338.
Chlormenthen. 132.
Chlormethyl, Verhalten zu Chlor. 25.
Chlornaphthalin, Zersetzung durch Salpetersäure n. Laurent. 657.
Chlornaphthalinsäure, Darstellung. 657. Zusammensetzung. 658.
Chlornatronflüssigkeit als Reagens auf Arsen. 419.
Chlornickelammoniak n. Fritzsche. 174.
Chloroform, Zersetzung durch Chlor. 26.
Chlorometer, verb. v. Zenneck. 724.
Chloroxaläther, Darstellung, Eigenschaft u. Zusammensetzung nach Malaguti. 797. Zersetzungen. 798 ff.
Chloroxamethan. 799.
Chlorpalladium Darstellung n. Fellenberg. 423.
Chlorrhodium, Darstellung n. Fellenberg. 422.
Chlorsäure, Darstellung u. Benutzung nach Henry. 127.
Chlorschwefelsäure, directe Bildung n. Regnault. 111.
Chlorvalerisinsäure. 634. Chlorvalerosinsänre. 635.
Chlorwasserstoffäther, Formel. 17. Verh. zu Chlor. 19. Verbindung mit Metallchloriden. 233.
Chlorwasserstoffholzäther, Verh. zu Chlor. 19.
Chlorwasserstoffsäure, Constitution. 355.
Chlorzimmtsäure, Nebenproduct bei Bereitung derselbeu. 493.
Chlorzink, Verh. zu Alkohol. 318. Basisches n. Kane. 341.

Chlorzinkammonium, Darstellung u. Constitution n. Kane. 340. Bereitung u. Anwendung zum Löthen n. Golfier-Besseyre. 111.
Cholansäure, Bildung n. Berzelius, Eigensch. 221.
Cholinsäure, Bildung u. Eigensch. n. Berzelius. 211.
Cholsäure, Bildung n. Berzelius. 219.
Chromoxyd, schwefels. in öliger Gestalt durch Erhitzung von chroms. Kali u. Schwefelsäure. 656. Chromsäure, Reduction durch salpetrige S. n. Wöhler. 692.
Chrysenis, doppeltsalpetrigs. n. Laurent. 392.
Chumado, Wurmrinde. 12.
Churrus. 523.
Cicutawurzel, äth. Oel ders. n. Simon.
Cinchonin, Verh. zu Pikrinsalpeters. 493.
Cinnamomum, welche Art die Mutterpflanze der Cassiarinde sei. 92.
Cissampelin, Darstellung u. Eigensch. n. Wiggers. 88. s. Pelosin.
Citraconsäure, Zersetzungsproduct der Citrons. n. Crasso. 443. = Citribicsäure; Analyse. 444. Aetherverbindung d. Salze. 444.
Citren u. Citrilen. 172.
Citronenäther; Untersuchung von Marchand. 523.
Citronenbaum, Untersuchung eines Krankheitsprodukts n. Landerer. 14.
Citronenkerne, Analyse v. Bernays. 558. Limonin. 559.
Citronenöl, Constitution n. Soubeiran u. Capitaine. 172.
Citronensäure; Verhalten in der Hitze n. Crasso. 440. Wassergehalt der kryst. Citronensäure u. Verhalten in der Wärme n. Wackenroder. 617. Analyse. 622. Löslichkeit in Aether. 623.
Cocostalgsäure; Untersuchung u. Analyse von Bromeis. 780.
Codein, Verh. zu Pikrinsalpeters. 493.
Cohäsion: Gay-Lussac über — in Beziehung zur chemischen Verwandtschaft. 56. Kopp über die — mehrer Flüssigkeiten. 830.
Colombo rad, Extractausbeute. 363.
Colophen. 870. Colophilen. 871.
Concremente aus dem Praitoquo eines Menschen. 46.
Coniferen, enthalten sämmtlich Terpentinöl. 385.
Conii extr. Bereitung u. Eigenschaften n. Brandes. 303.
Coniin, Verh. zu Pikrinsalpeters. 493.
Copahen. 173.
Copaivabalsam; Bindemittel für dens. n. Geiseler. 393.
Copaivaöl, Untersuchung von Soubeiran u. Capitaine. 173.
Cubebenöl, Untersuchung von Soubeiran u. Capitaine. 177.
Cubebin; Darstellung u. Eigenschaften eines reinen — n. Steer. 413.
Cudbeer; Natur desselben. 191.
Cumen, Cuminsäure, Cumylwasserstoff. 829.
Cyan, Zersetzungsprodukte. 377.
Cyanquecksilber, Darstellung n. Bette. 14.
Cyanursäureäther, Formel n. Gerhardt. 360.
Cyanyl, Zersetzungsprodukt der Aloësäure u. des Indigs n. Boutin. 334.
Cyanzink, Darstellung n. Bette. 14.
Cyprinus Carpio, Analyse des Blutes n. Simon. 238.
Dammerde, Untersuchung von Mulder. 673.
Datteln, Analyse von Reinsch. 400.
Dawalkurundu, ist Laurus involucrata Vhl; nicht die Mutterpflanze der Cassiarinde. 92.
Destillation, trockne, Theorie n. Liebig. 373.
Differenz, chemische, n. Liebig. 372.
Dimorphismus des schwefels. Natrons. 15.
Doppeltschwefelätherin, Verh. zu Chlor n. Brom. 147.
Doppeltschwefeläthyl, Bildung u. Zusammensetzung n. Löwig. 267. Verbindung mit Schwefelsäure. 267.
Dorema ammoniacum, Mutterpflanze des G. ammon. 244. 449.
Dulcamarae stipites, Extractausbeute. 364.

Dumasin, Gewinnung bei Darstellung des Acetons n. Zeise. 66.
Dyslysin, Zersetzungsprodukt des Bilins n. Berzelius. 210.
Eisen: Darstellung metallischen — n. Reinsch. 758. Analysirungsmethode v. Berzelius. 746. — als Reductionsmittel für Kupfer. 109. Ueber die sogen. Schützung des — durch Zink. 585.
Eisenchlorid, wasserfr., Darstellung n. Oenicke. 447. — Flüssigkeit, Darstellung n. Duflos. 847. Verb. mit Chloräthyl, Holzgeist u. s. w. 232. Aetherificirt Alkohol und Holzgeist. 317. 322.
Eisencyanür, grünes, Bildung nach Jonas. 526.
Eisenoxyd; Fällung seiner Salze durch Wasser. 97. Löslichkeit in kohlens. Ammoniak. 607. —, schwefels., Verhalten zu metall. Silber. 609. — salze, Verhalten zu Morphin n. Fuchs. 491.
Eisenoxydoxydul, kohlens. n. Schmidt. 883.
Eisenoxydul: Verbindung mit Eisen n. Marchand. 47. Darstellung nach Schmidt. 882. — präparate, n. Donovan. 395. n. Schmidt. 881. —, kohlens., Darstellung n. Schmidt. 883. —, milchs. Darstellung n. Louradour. 304. n. Buchner. 361. — schwefels. s. Eisenvitriol.
Eisenschlacken, blaue, sind durch Titanoxyd gefärbt. 203.
Eisenvitriol, Reindarstellung n. Boudet. 496. Werth als Reductionsmittel des Goldes. 396. als Reagens auf Gold. 30.
Eisenweinstein; Wackenroder über die chem. Constitution des — 105.
Eiterkörperchen n. Gulliver. 95.
Elaidin und Elaidinsäure, Darstellung, Eigenschaften, Zusammensetzung n. Meyer. 789 ff.
Eleencephol, Eigensch. u. Darstellung. 758.
Elektrochemische Theorie: Widerlegung von Schönlein. 585.
Elektrolysis secundärer Verbindungen n. Daniell u. Folgerungen daraus für die Theorie der Salze. 874.
Elemiöl, Analyse von Stenhouse. 828.
Emetin, Verh. zu Pikrinsalpeters. 493.
Ems, Analyse der Mineralquellen von Jung. 471.
Emulsin des Senfs n. Boutron. 116.
Enulae rad. Extractausbeute. 364.
Erdharz, Analyse von Boussingault. 688.
Erdöl, Analyse von Boussingault. 688.
Eremacausie (Verwesung) defin. von Liebig. 374.
Essig: Verfahren zur Bereitung von Duflos. 716.
Essigäther, Formel n. Gerhardt. 360. Reinigung n. Kircher. 271. Zersetzung durch Kalium n. Weidmann u. Löwig. 451.
Essigsäure: Reagens darauf ist Alkarsinbildung. 224. Bildungstheorie n. Liebig. 375. Zersetzung durch Kali n. Dumas. 630.
Ether hydrochlorique monochloruré. 20. bichloruré. 21. quadrichlorure. 22
Ether methylique monochloruré. 24. bichloruré. 25. hydrochlorique monochloruré. 25. bichloruré. 26.
Extracte: Mohr über Bereituug der —. 73. Presse dazu. 75. aus Säften. 76. geistige. 78. ätherweingeistige. 79. Brandes über Bereitung der narkotischen — 302. Wittrins Verfahren zu Bereitung der —. nach Bolle. 351. Bereitung der — n. Hebberling. 352. Ausbeute an — nach der Verdrängungsmethode n. Heumann. 363. Bereitung alkoholischer — aus frischen Kräutern n. Schmidt. 462.
Extractlösungen; Nachweisung des Arsens in —. n. Elsner. 380.
Faeces eines Säuglings, Analyse v. Simon. 447.
Fäulniss. n. Liebig. Definit. 374. Theorie. 376.
Fellansäure, Bildung u. Eigenschaften n. Berzelius. 223.
Fellinsäure, Bildung nach Berzelius u. Eigenschaft. 211.
Fenchelöl, Untersuchung v. Cahours. 830.
Ferment: Defin., Entstehung u. Zerstörung n. Liebig. 377.
Fermentoleum trifol. fibrini n, Bley. 159. — Vitis viniferae n. Bley. 398.

Ferulae species liefern die Asa foetida. 449.
Fettsäure. Bildung durch Erhitzung der Oelsäure n. Redtenbacher, 776. Analyse 777. Aetherverbindung. 779.
Flavedo cort. aurant., Bereitung n. Reinsch. 158.
Fliegenstein zur Arsenbereitung. 331.
Flüssigkeiten: Formel von Krug zu Verdünnung der — auf ein bestimmtes specifisches Gewicht. 628. Cohäsion einiger — n. Kopp. 830.
Fluor: Versuche v. Knox über das — 468.
Fluoräthyl, Darstellung u. Eigenschaften n. Reinsch. 506.
Fluorbor, Verhalten zu Alkohol 318. zu Holzgeist. 323.
Fluoride, Aetherbildung durch — 316.
Fluorsilicium Verh. zu Alkohol. 318. zu Holzgeist. 323.
Flusssäure in den Zähnen. 95. Verhalten zu Aether und Terpentinöl. 506.
Fortglimmen, brennbarer Körper; über das Vermögen verschiedener Salze und Metalloxyde, dasselbe zu befördern oder zu hemmen. 188.
Fumarsäure des Glaucium luteum. 36.
Gährung, Defin. u. Theorie n. Liebig. 374. 377. Versuche über die — von Ure 573.
Galbanum kommt von Opoïdia galbanifera. 450.
Galle; neue Untersuchung der — von Berzelius. 203. 220.
Gallenfett, Bildung u. Zusammensetzung. 218.
Gallerte, Verbindung mit Chlor n. Mulder. 40.
Galvanismus; Anwendung zu Nachweisung von Metallsalzen, von Cozzi. 48. schützt die Metalle nicht vor dem Rosten. 585.
Gartenschnecke, Zusammensetzung n. Figuier. 397. Harnsäuregehalt n. Mylius. 782.
Gehirnfette, n. Couerbe u. Simon. 758. Frémy's Resultate darüber. 527.
Geoffroeae jam. et surinam. cort. Untersuchung von Winkler. 120.
Geranium, Bestandtheile der Wurzeln. 387.
Geraniin, Darstellung u. Eigenschaften n. Müller. 387.
Gerbstoff, Darstellung n. Brandes. 352.
Glas, Einwirkung auf Metalle n. Knox. 702.
Glaspfropfen; Verhütung des Einkittens durch Poliren. 14.
Glaucin, Alkaloid, Darstellung u. Eigenschaften n. Probst. 34. Salze. 35.
Glaucium luteum, Untersuchung der darin enthaltenen Stoffe v. Probst. 33.
Glauciumsäure. 36.
Glaucopikrin, Alkaloid, Darstellung u. Eigensch. n. Probst. 38. Salze. 38.
Glaucotin, 37.
Globuli tartari martiales enthalten Eisenoxydul u. Eisenoxyd. 105. 107.
Globulin = Casein. 47. 562.
Glucinsäure, Untersuchung v. Mulder. 667.
Glycerin, Zersetzung durch Kali n. Dumas. 636.
Gold, Auffindung kleiner Mengen n. Wackenroder. 29. Verfahren zu Fällung des — v. Morin. 396.
Goldschwefel, Verhalten zu Natron. 288. Versuche von Jahn über Darstellung des —. 498. Prüfungsmittel auf die Güte des —. 503.
Graminis rad. Extractausbeute. 364.
Granatin, Darstellung v. Landerer. 79.
Griffith'sche Mixtur, ist haltbar wegen des Myrrhenzusatzes. 395.
Guajakholz, Versuche von Jahn über den Benzoësäuregehalt des — 694.
Guarana, Untersuchung von Berthemot u. Dechastelus. 860.
Guaranin, identisch mit Coffien, nach Berthemot, Dechastelus und Martius. 863.
Gummi Ammoniacum, Mutterpflanze. 244. 449.
Gummiharze, Lindley über die Abstammung einiger —. 449.
Gummi hederae an einem Epheustamme beobachtet v. Göppert. 47.
Gunjah. 523.
Habadjago, wurmtreibende Zwiebel. 13.
Hämatin, Verhalten zu Chlor. 518.

Harnsäure aus Gartenschnecken n. Mylius. 782.
Harnstoff; Gehalt verschiedener Urine an —. 383. Zustand des — im Urine nach le Caen. 647.
Harze, fossile, aus den Torferden Dänemarks, nach Forchhammer. 565.
Hausenblase, Verhalten zu Chlor. 40.
Helicin n. Figuier. 397.
Helix pomatia, Analyse von Fiquier. 397.
Hellebori nigri rad. Analyse von Riegel. 896.
Hellenen 312.
Hellenin, Darstellung u. Eigensch. n. Gerhardt. 309. Zusammensetzung. 340. Verbindungen u. Zersetzungsprodukte. 311.
Holz: Liebig über die Verwesung des —. 375. Spec. Gew. mehrer — Arten n. Kopp. 736.
Holzäther, reiner, Darstellung. 150. Zersetzung durch Chlor. 24. — essigs. Verh. zu Kalium und Schwefelsäure 534. —, benzoesaurer Formel 360. —kohlensäure n. Dumas. 645. — kohlenschwefelsäure n. Dumas. 646. —, neutr. schwefelsaurer. 360.
Holzfaser der Runkelrübe, Eigenschaften n. Braconnot. 418.
Holzgeist, Entstehung aus Alkohol. 18. — ist ein wahrer Alkohol. 150. Verhalten zu Kali u. Kalium n. Schweizer. 171. n. Dumas. 632. Kuhlmann. 229. zu Baryt. 230. zu negativen Metallchloriden. 231. Wird durch letztere ätherificirt. 322.
Honig, Zersetzung des Borax durch — nach Storch. 108. Reinigung des — nach Geiseler. 553.
Hopfenkeime: Analyse v. Leroy. 119.
Humin und Huminsäure; Humusartige Stoffe; Humus: aus Glaucium luteum. 36. Bildungstheorie n. Liebig 375. Untersuchung d. Humussubstanzen v. Mulder. 660. künstliche aus Zucker. 663. aus Russ. 669. aus Protein. 675. Natürliche des Torfs. 669., alter Bäume. 669, der Damm- u. Ackererde. 673. Eigenschaften der natürl. u. künstl. 675. Unterschied von Ulmin und Humin. 660. Einwirkung von Säuren u. Alkalien auf Humus. 677. Zersetzung durch Chlor. 679. durch Salpetersäure. 680.
Hydrargyr. oxydul. pur. Darstellung von Duflos. 815. *Hydr. oxydul. nigr.* Darstellung v. Duflos. 848. Constitut. 330. *Hydrargyr. praecip. album.* der Pharm. boruss. 703. Constitut. 286, 384.
Jalapae resina; Bereitung nach Jonas. 47. n. Hebberling. 384.
Jamaicin, Darstellung u. Eigenschaften nach Winkler. 120.
Japanwachs, Befreiung vom Fettgeruch. 96.
Jervin, Analyse von Will. 605.
Indian hemp. 523.
Indig von Polygonum tinctorium s. Polygonum.
Indigblau, Zersetzung durch Chlor u. Brom u. deren Produkte n. Erdmann; vorläufige Resultate. 113. Specielles. 289. ff. 305. ff.
Indiglösung, Entfärbung durch Eisenoxydsalze. 607.
Inulin, Darstellung aus Georginen u. rad. Taraxaci. 611.
Johannisbad in Böhmen, Analyse. 14.
Jod: Einwirkung auf Sublimat u. Calomel n. Boutigny. 47.
Jodantimon, Darstellung n. Brandes. 352.
Jodarsenik, Darstellung im Kleinen n. Bette. 331.
Jodkalium: Versuche v. Brandes u. Böhm über die Darstellung u. Zusammensetzung der Verbindungen von — mit Quecksilberjodid. 549. —salbe, Ursache des Gelbwerdens, n. Simon. 621., n. Terquem. 781.
Jodkohlenwasserstoff, neuer, n. Johnston. 700.
Jodstärke, Bereitung n. Winkler. 159. n. Böttger. 637.
Jodstickstoff; enthält wahrscheinlich Wasserstoff 98.
Jodtinctur, alkoholische, freiwillige Zersetzung n. Young. 336.
Joliffiae americanae oleum. 495.
Isomorphismus, Kopps Theorie desselben. 849.
Itaconsäure; Zersetzungsprodukt der Citronsäure u. Aconitsäure n. Crasso. 442. Analyse. 442. Aetherverbindung. 443.

Kabi, ein Baum mit wurmtreibender Blüthe. 12.
Käsestoff s. Casein.
Kali, Bestimmung durch Ueberchlorsäure. 127. —, anderthalbkohlens., Menge in der calcinirten Potasche. 175. —, arseniks. Darstellung nach Oenicke. 447. — doppelt schwefels. Darstellung n. W. Richter. 462. — doppelkohlens. Darstellung n. Duflos. 715. —, kohlens. Darstellung n. Duflos. 450. —, weinsaures, Darstellung n. Duflos. 714.
Kalium, Bereitung n. Hare. 750.
Kampher durch Destillation von Laurus Camphora n. Göppert. 31.
Kamphersäure, Verhalten zu wasserfreier Schwefels. n. Walter. 655.
Kartoffelfuselöl, Zersetzung durch Kali n. Dumas. 633. durch chroms. Kali u. Schwefelsäure. 636. Neue Versuche darüber v. Cahours. 829.
Kermes minerale; Jahn über die Wichtigkeit eines ganz trocknen kohlens. Natrons bei Darstell. des — 498. Prüfungsmittel für die Güte des — 503.
Kirschkerne enthalten kein Amygdalin. 404.
Kirschlorbeer, Bestandtheile der Blätter n. Simon. 95.
Klauenseuche, Einfluss auf die Beschaffenheit der Kuhmilch. 138.
Kleeäther, Verhalten zu Kalium n. Löwig u. Weidmann. 456. Zerfällt in Nigrinsäure und Kohlensäureäther. 458. Zersetzung durch Chlor n. Malaguti. 796.
Knochen, Wirkung des Krappfarbestoffs auf dieselben n. Paget. 93.
Kohle, Entfärbungsvermögen verschieden. Arten von — n. Herberger. 893.
Kohlensäure: Apparat zu Darstellung der festen — v. Johnston (nicht Hare) 722. Bestimmung der — in Mineralwässern n. Liebig. 54. Bestimmung im kohlens. Bleioxyd. 313. Erscheinungen bei Auflösung der — in Wasser nach Couerbe. 397. Entwicklung von — beim Keimen von Edward u. Colin. 236.
Kohlensäureäther, Entstehung aus dem Kleeäther n. Löwig u. Weidmann. 456.
Kohlenstickstoffsäure, Verhalten zu Alkaloiden n. Kemp. 493.
Kohlenstoff, Atomgewicht n. Dumas. 606.
Korksäure, Bildung aus Stearinsäure u. Oelsäure durch Salpetersäure. 613.
Koso, Baum mit wurmtreibender Blüthe. 12.
Krappfarbestoff, Verh. zu den Knochen lebender Thiere n. Paget. 93.
Kremserweiss, Kohlensäuregehalt n. Bette. 313.
Kreosot, Anwendung gegen Verbrennungen. 542.
Krystalle im Extr. trifolii fibr. aeth. 14.
Krystallin (Substanz der Krystallinse) n. Simon. 561. n. Mulder. 572.
Kümmelöl, gemeines, Analyse v. Völkel. 189. —, römisches, Untersuchung von Gerhardt u. Cahours. 829.
Kuhbaum, Untersuchung der Milch des — u. der darin enthaltenen Harze, von Marchand. 682.
Kuhmilch; Einfluss der Klauenseuche auf ihre Zusammensetzung. 138. Zusammensetzung bei verschiednem Futter. 51.
Kupfer: Devergie über das normale — des Körpers. 593. Lefortier u. Orfila über — Vergiftung. 595. Fällung des — durch Zink n. Leykauf. 607. Ueber Reduction des — durch Eisen in Platingehäusen. 109. Ueber die sogenannte galvanische Schützung des — durch Zink. 585.
Kupferoxyd: Bereitung des kryst. — n. Hänle. 158. Verbindung des — mit Zinnoxyd. 623. Kane über Kupferoxydammoniak. 337. 340. neues, bas. schwefels. — 338. schwefels. — Ammoniak. 337. salpeters. — Ammoniak. 340.
Kupferoxydul: Darstellung von kryst. — n. Mitscherlich. 283. Darstellung n. Marchand. 782.
Labdanum: Landerer über das — v. Rhodus u. Lesbos. 479.
Lactucarium; Untersuchung von Walz. 59.
Lactucin. 61.
Lampensäure, Bildung bei Anstellung des Leidenfrostschen Versuchs mit Alkohol u. Aether n. Marchand. 571.
Lattichfett, Eigensch. 61.

Laurel oil, Gewinnung, Eigensch., Zusammens. n. Brandes. 347.
Laurus cassia nicht die Mutterpflanze der Cassiarinde. 91.
Laurus Persia, liefert Mannit. 158.
Leberthran, Jodgehalt n. Gmelin. 111.
Leim, Verh. zu Chlor n. Mulder. 40.
Leinöl, Verh. zu Chlorkalk. 234.
Levistici rad. Analyse von Siegel. 526.
Licht: Malaguti über die Retardation der chemischen Wirkungen des — durch Flüssigkeiten. 365. Biots Verfahren u. Apparate zu Beobachtung der kreisförmigen Polarisation durch Flüssigkeiten. 742.
Limonin aus Citronenkernen, Darstellung u. Eigensch. n. Bernays. 559.
Lipinsäure. 755.
Liquiritiae rad. u. succ. Extractausbeute. 364. — succ. Reinigung n. Steer. 431.
Liquor ferri acetici, Darstellung n. Bette. 90.
Liquor ferri muriatici oxydati, Bereitung n. Duflos. 847.
Litsea zeylanica N. v. E. = Laurus Cassia L. 92.
Löffelkrautöl, Eigensch. 546.
Löslichkeit in Beziehung zu chemischer Verwandtschaft n. Gay-Lussac. 56. Löslichkeit zweier Salze zugleich in Wasser, Formeln dafür v. Kopp. 508.
Lorbeeröl: Untersuchung u. Analyse des rohen u. rectificirten — v. Brandes. 344.
Lyseklyn, jütländischer Torf, Bestandtheile. 567.
Magnesia als Verdickungsmittel des Bals. Copaiv. 393. Terquem über die — von Henry. 781.
Mandelöl, Verh. zu Chlorkalk. 233.
Mannaeiche Kurdistans n. Lindley. 466.
Mannit aus Runkelrüben. 144. aus *Laurus Persea*. 158.
Margarinsäure: Entstehung aus Talgsäure durch Erhitzung. 599. 601. aus Oels. durch Salpetersäure. 614. Analyse. 602. Salze. 602. Aetherverbindung. 603. ist dieselbe im Menschenfett u. Olivenöl. 604.
Margaron, Eigensch. u. Zusammensetzung. 600.
Marrubii herba, Extractausbeute. 364.
Massenwirkung bei Voltascher Zersetzung. 367.
Meccabalsam, Ursprung u. Eigenschaften des ächten n. Landerer. 488.
Meconium, Analyse von Simon. 495.
Medjamedjo, wurmtreibende Zwiebel. 13. 14.
Meerrettigöl, Bildung. 527.
Mei rad. Analyse von Reinsch. 165. Mein. 166.
Mellonkalium als Nebenprodukt bei Darstellung von Schwefelcyankalium. 414.
Menstrualblut, Analyse n. Simon. 238.
Menthen u. Verbindungen n. Walter. 130.
Menyanthin, Darst. u. Eigensch. n. Brandes. 190.
Mercurius solub. Hahnem: Darstellung n. Duflos. 848. Constitution. 330. *Merc. praecip. albus* der Pharm. Bor. 703.
Merkaptan, Zersetzung durch Salpeters. u. deren Produkte n. Löwig. 266.
Mesit, Darstellung. 163. Eigensch. 164. weitere Untersuchung v. Weidmann. 257. Bildungstheorie. 262. Verh. zu Schwefels. 538.
Mesiten, Bildung u. Zusammensetzung. 154. Darstellung, Verhalten zu Kali, Kalium u. Schwefels. 535.
Mesitylen, Zusammens. n. Plantamour. 111.
Mesityljodid n. Plantamour. 112.
Mesitylunterphosphorige S. konnte Pl. nicht darstellen. 112.
Metalle, Reduction auf nassem Wege n. Osann. 109.
Metalloxyde, Rose über die Fällung mehrer — durch Wasser. 97.
Metapektische Säure n. Frémy. 710.
Methol, Bildung, Analyse, Verh. zu Schwefels. 540. Metholharz. 541 Metholschwefelsäure. 542.

Methylal, Bildung. 18.
Methyloxydkali, Krystallform. 229.
Milch: Einfluss der Nahrungsmittel auf ihre Zusammensetzung n. Boussingault. 50.
Milchsäure, Darstellung n. Louradour. 304.
Millefolii herba, Extractausbeute. 364.
Milz: Untersuchung einer gesunden — und steiniger-concremente v. Grandoni. 64.
Mimosenschleim als Bindemittel f. *bals. copaivae* in Pillen. 393.
Mineralwässer, Formeln für künstliche — v. Venghaus. 718.
Moder n. Liebig. 375.
Mohnöl, Verh. zu Chlorkalk. 234,
Molybdänsäure, gefällt durch Wasser. 98.
Moos, isländisches; Befreiung von Geruch u. Geschmack durch Potasche oder Kalk n. Davidson. 569. durch Chlorkalk. 570.
Morphium: Verhalten zu Eisenoxydsalzen n. Fuchs. 491. Mohr über Darstellung des — 554. Neue Methode. 555. Verhalten zu Pikrinsalpetersäure. 493.
Moschus; Hopff über einen krankhaft veränderten — 16.
Musura, Baum mit wurmtreibender Rinde. 12. 13.
Mutterkornöl, Eigensch. n. Wright. 524.
Myronsäure u. deren Salze; Darstellung u. Eigensch. n. Bussy. 117. geläugnet durch Simon. 547.
Myrosin, Darstellung u. Eigensch. n. Bussy. 118. n. Simon. 546.
Myrrhe: Verfälschung mit Kirschgummi. 271. verhindert die Oxydation des Eisenoxyduls. 395.
Myrrhentinctur, Krystalle darin n. Landerer. 48.
Myrrhoid, neue Art falscher Myrrhe, untersucht v. Planche. 859. Myrrhoidin, Eigensch. 861.
Naphtha; Untersuchung der — von Amiano und ihrer isomeren Bestandtheile durch Pelletier u. Walter. 889. Naphtha. 891. Naphthen. 892. Naphthol. 892.
Narcitin aus der Narcisse n. Jourdain. 605.
Narkotin, salzs., Darstellung n. O'Shaugnessy. 15. Verh. zu Pikrinsalpeters. 493.
Natrolith, Formel n. Kane. 410.
Natron, schwefels., ist dimorph. 15. —, saures schwefels., Anwendung. 272. —, unterschwefligs., Darstellung n. Capaun. 794.
Nickeloxyd; Reagens darauf ist bichlorisatins. Kali. 306.
Nickelsalze, Verh. mit Ammoniak n. Fritzsche. 174.
Nigrinsäure, Bildung aus Kleeäther. 458. Zusammensetzung. 458.
Nitran u. Nitranide n. Graham. 354.
Nitrobenzin, Formel n. Gerhardt. 360.
Nitrobenzinsäure, Darstellung, Eigensch., Zusammensetzung n. Mulder. 135. Salze. 136.
Nitrocinnolsäure = Nitrobenzinsäure. 135.
Nitrocoumarin, Formel. 360.
Nitrohellenin n. Gerhardt.
Nitrohuminsäure n. Mulder. 680.
Nitrosalicid, Formel. 360.
Nitrosinapylharz, Bildung, Eigensch., Zusammensetzung. 200.
Nitrosinapylsäure, Bildung, Eigensch., Zusammensetz. 200. Salze. 201.
Nuces jugland. immat., Extractausbeute. 364.
Nuclei persicarum, Amygdalingehalt. 403.
Ochsengalle s. Galle.
Oel, aromatisches, der Weintrauben. 226.
Oele, ätherische, Verhalten zu Jod n. Beschorner. 801. — aus der Cicutawurzel n. Simon. 70. — fette, Prüfung durch Chlorkalk. 334.
Oelsäure der nicht trocknenden Oele: Darstellung. 769. Analyse. 770. Ae-

therverbindung. 771. Zersetzung in der Hitze. 773. 776. durch Kalihydrat. 774. durch Salpetersäure. 613.
Oleander: Landerer über ein gummiharziges Krankheitsprodukt des — 489.
Oleum antiscabiosum von Honnoraty. 239.
Olibanumöl, Analyse von Stenhouse. 828.
Opoidia galbanifera, Mutterpflanze des *Galbanum*, Charakteristik v. Lindley. 451.
Orangenöl, Untersuchung von Soubeiran u. Capitaine. 173.
Oxaläther s. Kleeäther.
Oxalsäure als Reagens auf Gold. 30.
Oxyacanthin, Verh. zu Pikrinsalpeters. 493.
Oxychlornaphthalos, 659.
Oxychlornaphthalenos, 660.
Oxymel aeruginis, Bereitung n. Donovan. 495.
Oxyprotein. 516.
Palmitinsäure, Analyse v. Frémy. 845. v. Stenhouse. 846.
Palmöl: Untersuchungen v. Fremy u. Stenhouse über die fette Säure des — 845. Freies Glycerin darin. 846.
Papilio Crataegi, Analyse seiner Eier. 15.
Paralipinsäure. 755.
Paranaphthalin s. Anthracin.
Parasulphatammon, Darstellung u. Eigensch. n. Rose. Zusammens. 143.
Pektin u. pektische Säure, Untersuchung v. Frémy. 705. Aenderung der Sättigungsrepacität. 708. Bildung in den Früchten. 711.
Pelosin, Darstellung u. Eigensch. n. Wiggers. 88.
Peritonealexsudat einer Puerperalfieberkranken n. Wolff. 271.
Peucylen. 171.
Pfeffermünzstearopten, Untersuchung von Walter. 129. Analyse. 130. Zersetzung durch Phosphors. 130, durch conc. Schwefels. 131, durch Phosphorchlorid. 132, durch Chlor. 133, durch Salzsäure, Salpeters. u. Ammoniak. 134.
Pfefferöl, Untersuchung durch Soubeiran u. Capitaine. 179.
Pferdeblut, Analyse v. Simon. 238.
Pfirsichkerne, Amygdalingehalt. 403.
Pflanzen: Braconnot über den Einfluss der — auf den Boden. 577.
Pflanzensäfte, Gährung derselben n. Liebig. 378.
Pflanzentheile, Nachweisung kleiner Stickstoffmengen darin, n. Hansmann. 382.
Pharmacopaea Danica ed. 1840. Inhaltsanzeige. 241. Kritik. 243.
Phosphor: Bereitung aus Knochen n. Leykauf. 864. Natur der weissen Rinde n. Marchand. 721. Aufhebung des Leuchtens durch Chlor, Kreosot, Eupion, Schwefelkohlenstoff, n. Vogel. 277. Verbindungen mit Schwefel n. Dupré. 686.
Phosphorsäure: Aetherbildung durch wasserfreie — 321. Analyse der drei Hydrate der — n. Peligot. 651. quantitative Bestimmung der — n. Schulze. 858.
Phosphorzink, Bildung n. Wöhler. 502.
Phylloretin, fossiles Harz, Zusammensetzung. 560.
Pikrinsalpetersäure als Reagens auf Alkaloide n. Kemp. 493.
Pikromel Thenards, seine Natur n. Berzelius. 214.
Pimarinsäure, Darstellung n. Laurent. 358. Eigensch. u. Salze. 386. Analyse. 387. — hydrat. 388. —, amorphe. 388.
Pimaron, Darstellung, Eigensch. u. Zusammensetzung n. Laurent. 387.
Pimelinsäure, Analyse v. Bromeis. 615.
Pinus maritima, Terpentin derselben, Unters. v. Laurent. 385.
Piotin, Radikal der Frémy'schen fetten Säuren n. Berzelius. 735.
Piotinige S., Piotins. u. Unterpiotins. 736.
Pillen aus Bals. copaiv. zu machen, n. Geiseler. 393.
Pilulae ferri compos. Ph. Dubl., Bereitung. 395.

Platincorburet, Bildung n. Zeise. 70.
Platinchlorid, Einwirkung auf Aceton n. Zeise. 66.
Platinharz, Bildung. 67. Eigensch. 83. Zersetzungsprodukte. 84 ff.
Polarisation, kreisförmige, des Lichtes durch Flüssigkeiten; Apparate dazu von Biot. 742.
Polychromsäure s. v. a. Aloesäure. 332.
Polygonum tinctorium: Analyse der frischen Blätter n. Hervy. 806. n. Girardin u. Preisser. 823. Zustand des Indigs darin. 810. 826. Ausziehung des Indigs. 813. 817. Ausbeute. 819. Färben damit. 820. Analyse des Polygonumindigs. 821.
Polymorphose, defin. n. Liebig. 373.
Pottasche; Gehalt an anderthalb kohlens. Kali n. Zeller. 175. Gehalt an Jod n. Preuss. 576.
Präcipitat, weisser; Constitut. 286. falscher n. Kane. 394. — der Pharm. boruss. n. Duflos. 703.
Protein: Einwirkung des Chlors auf — n. Mulder. 513. Chlorigs. Protein. 513. proteinchlorige Säure. 515. Oxyprotein. 516. — der Krystalllinse. 572.
Provenceröl, Verh. zu Chlorkalk. 234.
Pyrin, Untersch. v. Anthracin. 390.
Pyromarinsäure, Darstellung u. Eigensch. n. Laurent. 387.
Pyrophore; neue — durch Glühen gallussaurer u. weinsaurer Metallsalze n. Böttger. 474.
Pyrrhoretin, fossiles Harz = humuss. Boloretin. 568.
Quassiaholz, Extractausbeute. 364.
Quecksilberchlorid, Verb. mit Ammoniak n. Mitscherlich. 285. Verhalten zu metall. Silber. 610.
Quecksilberjodid, Verbindungen mit Jodkalium. 549.
Quecksilberoxyd, schwefels. u. salpeters., Verbindung mit Ammoniak. n. Kane. 325.
Quecksilberoxydul, schwefels. u. salpeters., Verbind. mit Ammoniak, n. Kane. 327. Darstellung reinen — n. Duflos. 815. Darstellung von salpeters. — ammoniak n. Duflos. 848.
Quercus mannifera, Diagnose n. Lindley. 466.
Ranula, Analyse der Flüssigkeit aus einer — 542.
Rautenöl, Analyse v. Will. 827.
Rapsöl, Verh. zu Chlorkalk. 234.
Resina Jalapae, Darstellung n. Jonas. 47. n. Hebberling. 384.
Respiration keimender Samen n. Edwards u. Colin. 236.
Rhabarberextract, Unters. des Schimmels darauf v. Landerer. 14.
Rhabarbertinctur, wässer., Bereitung n. Richters. 781.
Rhodizonsäure, Darstellung n. Heller. 470. Analyse. 471.
Rosenwasser, Bereitung aus Rosenöl n. Meurer. 127.
Runkelrüben; Untersuchung des Saftes. 418. Mannit u. Schleim aus — n. Kircher. 144.
Russ, Bildung n. Liebig. 372. Humus des — n. Mulder. 671.
Salicis cortex, Extractausbeute. 364.
Salicylige Säure, Darstellung n. Ettling. 837. Verhalten zu Ammoniak. 837.
Salicylimid, Bildung. 837. Eigensch. u. Analyse. 838. Verb. mit Kupfer. 839. Eisen. 841. Blei 842.
Salmiak, Constitut. n. Kane. 408.
Salpetersäure, Verb. mit salpetriger Säure n. Fritzsche. 763. — rauchende, Verh. zu schwefliger Säure. 689.
Salpetrige Säure, Salze derselben n. Fritzsche. 16. Verbindung mit Salpetersäure. 763.
Salze; Graham u. Otto über die Davysche Theorie der — 353. Kopp über Löslichkeit der — in Wasser. 508. Blücher über das Vermögen der —, Wasser anzuziehen. 596.
Sambucus nigra, Weichharz der Wurzelrinde. 70.

Samen, Edwards u. Colin über die Respiration der — beim Keimen. 236.
Sarseparilldecoct, als Excipiens für Eisenoxydulpräparate. 395.
Saturationen, Bereitung n. Reinsch. 157.
Schimmel des Rhabarberextracts, Untersuchung v. Landerer. 14.
Schleim der Runkelrüben n. Kircher. 144. der Galle. 217.
Schmetterlingseier, Analyse v. Reinsch. 15.
Schwalheim, Analyse des Mineralwassers v. Liebig. 127.
Schwefel: Nachweisung des — in Pflanzentheilen n. Hansmann. 526. Verbindungen mit Phosphor n. Dupré. 686. Anfertigung von Salben, welche zugleich — u. Chlorkalk enthalten, n. Herberger. 880.
Schwefeläther in, Verhalten zu Chlor u. Brom n. Löwig. 147.
Schwefeläthyl, doppelt, n. Morin. 9., n. Löwig 10. —, schwefligs. n. Löwig. 266. 575. — schwefelkalium n. Löwig. 229.
Schwefelantimon, Befreiung von Arsen n. Weigand. 175.
Schwefelchrom, Bereitung u. Verh. zu Chlor. 426.
Schwefelcyankalium, Darstellung v. Reuss. 414.
Schwefelgold, Darstellung u. Verh. zu Chlor. 425.
Schwefelhelleninsäure n. Gerhardt. 310.
Schwefeliridium, Darstellung u. Verh. zu Chlor. 423.
Schwefelkalium, Verh. zu Chlorätherin. 145.
Schwefelkobalt, Darstellung u. Verh. zu Chlor. 425.
Schwefelkupfer, Löslichkeit in Schwefelsalzen n. Wöhler. 542.
Schwefelmangan, Darstellung u. Verh. zu Chlor. 426.
Schwefelmetalle; Verh. vieler — zu Chlor n. Fellenberg. 422. Analyse natürlicher — n. Kersten. 782.
Schwefelmethyl. Verhalten zu Chlor. 26.
Schwefelnatrium, Darstellung n. Kircher. 127.
Schwefelnickel, Darstellung u. Verh. zu Chlor.. 426.
Schwefelpalladium, Dartstellung, Eigensch. u. Zusammens. 422.
Schwefelplatin, Verh. zu Chlor. 424.
Schwefelrhodinm, Darstellung u. Verh. zu Chlor. 422.
Schwefelsäure: Aetherbildung durch wasserfreie — 318. Wirkung auf Holzgeist. 323, Prüfung auf Arsenik. 244. Wärmeentwickelung bei Verbind. mit Wasser u. Basen n. Hess. 369. Krystallisation n. Hansmann. 352. Verbindung mit Stickstoffoxyd oder salpetriger S. u. Theorie der Bleikammern n. A. Rose. 481., n. de la Provostaye. 641.
Schwefelwässer, Analyse mittels Jod n. du Pasquier. 653.
Scwefelwasserstoff; Bestimmung in Mineralwässern nach Liebig. 54. — äther, Zersetzung durch Chlor. 22. — holzäther, Zersetzung durch Chlor. 26. — Hydrat, kryst., n. Wöhler. 94. — schwefelkalium, Verh. zu Chlorätherin. 148.
Schweflige Säure als Reagens auf Gold. 30, Verh. zu salpetriger Salpeters. n. de la Provostaye. 689.
Sebipirae cort., Untersuchung n. Winkler. 122.
Senf, schwarzer, Untersuchung v. Boutron. 116. neue Erfahrungen von Simon. 546.
Senföl, ätherisches: Analyse v. Löwig. 799. Amoniakverbindung. 199. Zersetzung durch Salpeters. 200. Bildung des — n. Bussy. 118. nach Boutron. 117. Verhalten in der Wärme u. zu Kali n. Robiquet. 358. Einwirkung von Chlor u. Aetzkali. 527. Neue Versuche über Entstehung des v. Simon. 545.
Silber; Verh. zu schwefels. Eisenoxyd u. Quecksilberchlorid. v. Vogel. 609.
Silberoxyd, doppelchroms., Beobachtnng bei Darstellung derselben von Zeller. 487.
Silikate: Abichs Methode zu Analysirung alkalihaltiger — mittels kohlens. Baryt. 433.
Sinapolin. 546.
Skolezit, Formel n. Kane. 410.
Smegma praeputii, Analyse v. Stickel. 197.
Soden, Analys. des Mineralwassers v. Liebig. 159.

Solanin, Verh. zu Pikrinsalpeterssäure. 493.
Specifisches Gewicht: Verhalten zwischen — u. chem. Zusammensetxung n. Ammermüller. 280. Verhältniss zwischen — u. Atomgewicht (Atomvolumen) n. Kopp. 849. Vorausberechnung des spec. Gew. der Verbind. n. Kopp. 851. Volumenometer v. Kopp. 725. Bestimmung des — einiger Körper. 736., der Holzarten. 736. — mehrer Gase n. Bineau. 779.
Spiräain, Farbestoff der Spiräablüthe, Darstellung u. Zusammensetzung nach Löwig. 182.
Spiräaöl, Untersuchung v. Ettling. 833.
Spiroylige Säure; Untersuchung der Sache v. Ettling. 834. Analyse der freien Säure. 836.
Stahl, Analysirungsmethode v. Berzelius. 746.
Stearinsäure; Darstellung u. Analyse n. Redtenbacher. 598. Aetherverbindung. 599. Zersetzung in der Hitze. 599. Zersetzung durch Salpeters. n. Bromeis. 613.
Stearokonot, Darstellung u. Eigenschaften. 762.
Steinöl, s. Naphtha.
Stickstoff: Nachweisung geringer Mengen von — in Pflanzen von Hansmann. 382.
Strychnin, Verh. zu Pikrinsalpetersäure. 493.
Styrax liquida, Bereitung auf Cho und Rhodus n. Landerer. 11.
Sublimat, Zersetzung d. Jod. 47.
Substitution in der organ. Chemie und damit zusammenhängende Fragen v. Dumas. 185.
Succinamid, Formel n. Gerhardt. 360.
Succus liquiritae, Reinigung n. Steer. 431.
Sulfäthylschwefelsäure n. Löwig, 268.
Sulfan, Sulfanide, Sulfatoxygen, Sulfatoxyde. 354.
Sulfobenzid, Formel n. Gerhard. 360.
Sulph. aurat. s. Goldschwefel.
Sulphatammon n. Rose. 140.
Sumpfgas, Wirkung von Chlor auf — 631.
Surinamin, Darstellung u. Eigensch. v. Winkler. 120.
Syrupus smilacis asperae v. Donovan. 495.
Symmorphose, Defin. v. Liebig. 373.
Sczawnica, Analyse des Mineralwassers, v. Torosiewicz. 447.
Talgsäure, s. Stearinsäure.
Tamarinden, Landerer über die ägyptischen —. 479.
Taraxacin n. Polex. 47.
Tartarus boraxatus, Constitution n. Storch. 109.
Tart. ferruginosus; Constitution, Bereitung u. Eigensch. n. Wackenroder. 105.
Taurin, Bildung aus Bilin n. Berzelius. 210.
Tekoretin, fossiles Harz, Zusammensetzung. 566.
Telluräthyl, Darstellung u. Eigenschsaften n. Wöhler. 548.
Tereben. 170. 871.
Terebilen. 171. 871.
Terpentin, gekochter, als Bindemittel für Bals. copaiv. 393. — von Pinus maritima, Unters. v. Laurent. 385.
Terpentinöl: Zers. durch Hitze und Schwefelsäure v. Richter. 49. Verh. zu Flusssäure von Reinsch. 507. Untersuchung der isomeren Bestandtheile des — von Soubeiran und Capitaine. 170. Vollständige Untersuchnng des — nach Deville. 865. Tereben. 865. Camphen. 867. Terpentinöl und dessen Verhalten zu Chlor, Brom, Jod etc. 869. Colophen. 870. Camphilen, Terebilen u. Colophilen. 871. Uebersichtstabelle. 872.
Thialöl, Bereitung. u. Eigensch. n. Morin. 9. Analyse. 10.
Thiomelansäure n. Erdmann. 785.
Thonerde, Trennung von Eisenoxyd. 97.
Thorerde, Fällung durch Wasser. 98.
Tinct. Rhei aquosa, Bereitung n. Richters. 781.

Titanoxyd, blaues, u. seine Bildung. n. Kersten. 202.
Titansäure, gefällt durch W. 98. Verh. zu Zink. 202.
Torf, Bildungstheorie n. Liebig. 375. Humus des — n. Mulder. 669.
Traganth, Mutterpflanzen n. Lindley. 465.
Traubenkirschenrinde, Bestandtheile n. Simon. 95.
Trifol. fibrin. Extractausbeute 364. extract. aeth., Krystalle darin von Landerer. 14.
Turpethum minerale und ammoniacale Constit. n. Kane. 326.
Typen: Abhandl. v. Dumas über die — in der organischen Chemie. 630.
Ueberchlorsäure, Darstellung u. Benutzung n. Henry. 127.
Ulmin u. Ulminsäure: Peligot über Braconnots —. 649. Mulder über — überhaupt. 661.
Unteracetylige Säure n. Löwig. 453.
Unterbenzoylige Säure n. Löwig; Bildung. 453. Zusammensetzung. 454.
Untersalpetersäure, Verh. zu schwefl. Säure n. de la Provostaye. 689.
Unterschweflige Säure, freie, Darstellung u. Eigensch. n. Langlois. 335.
Urethan, Formel n. Gerhardt. 360.
Urin; Harnstoffgehalt bei verschiednen Individuen n. Simon. 383.
Urtica dioica, Kraut u. Samen, Analyse v. Bohlig. 519.
Valerianae rad. Extractausbeute. 364.
Valeraldehyde. 633.
Valeron. 634.
Veratrin, Verh. zu Pikrinsalpeters. 493.
Verfälschung der Droguen in London n. Thomson. 626.
Vermoderung, Defin. n. Liebig. 374.
Verwesung n. Liebig, Defin. 374. Theorie u. Produkte. 375.
Verzinnung mittels Chlorzinkammonium. 111.
Vesicator-Taffet, Bereitung. 228.
Volumenometer v. Kopp; Theorie. 725. Beschreibung. 728. Gebrauch. 730. Justirung. 731. Resultate. 736.
Wachholderöl, Untersuchuug von Soubeiran u. Capitaine. 178.
Wachs; Schmidt über das Bleichen des — durch Terpentinöl u. Chlor. 123. — als Bindemittel für Bals. cop. 393.
Wärme, Entwicklung bei chemischen Verbindungen n. Hess. 369 — specifische der Elemente, neu bestimmt durch Regnault. 647. Methode u. Apparat dazu. 739.
Wässer, destillirte, Aufbewahrung n. Schmidt. 16. Brendecke über das Verderben, die Bereitung u. Aufbewahrung der — 273.
Wallrath als Bindemittel für Bals. Copaiv. 393.
Wasser, Zersetzung durch keimende Pflanzen. 237. Apparat von Hare zu Zersetzung u. Bildung von —. 737.
Wasserstoffsäuren, Theorie. 353. 406.
Weichharz, emetisches, der Wurzelrinde von Sambucus nigra n. Simon. 79.
Weinarom n. Bley. 399.
Weinöl, Bildung. 7. Einfluss des Luftdruckes auf seine Bildung n. Kuhlmann. 324. — süsses n. Regnault. 28.
Weinstein, Reinigung n. Duflos. 714.
Weintrauben: Zennecks Analyse der Clevner —; Saft. 225. Schalen. 226. Kerne u. Stiele. 227.
Wismuthoxyd, bas. salpeters., Darstellung n. Duflos. 783.
Wolframsäure, gefällt durch W. 98.
Wolle: Chevreul über den Schweiss u. den Schwefelgehalt der —. 884.
Wurmmittel, abyssinische. 12.
Wurmrinde, Untersuchung von Winckler. 120.
Xanthoproteinsäure, Einwirkung des Chlors auf — n. Mulder. 518.
Xylit: Trennung von Holzgeist u. Reinigung. 153. Zersetzung durch Schwefelsäure. Braunstein u. Schwefels. 154. Kali. 155. Baryt u. Kalium. 163. Theorie seiner Zusammensetzung. 261. Verh. zu Schwefels. 537.
Xylitharze, Darstellung. 162. 259. 537. Zusammensetzung. 162. Eigensch. 259. Verh. zu Schwefels. 539.

Xylitnaphtha, Darstellung. 163. Eigenschaften u. Zusammensetzung. 258. Theorie. 262. Verh. zu Schwefels. 538.
Xylitöl, Darstellung u. Eigensch. 162. 260. Verh. zu Schwefels. 539.
Xyloretin, fossiles Harz, Zusammensetzung. 566.
Zähne enthalten Fluor. 95.
Zink, Verhalten zu Titansäure. 202.
Zinkoxyd, essigs., Verh. in der Hitze n. Völckel. 469. — bas. schwefelsaures n. Kane. 342. — ammoniak, schwefels. n. Kane. 342.
Zinnchlorid: Verbindung mit Alkohol u. Holzgeist. 231. mit Chloräthyl. 233. ätherificirt Alkohol. 316. u. Holzgeist. 321.
Zinnchlorür als Reagens auf Gold. 29.
Zinnoxyd, Füllung durch V. 98.
Zirkonerde, Füllung durch W. 98.
Zucker: Gährungstheorie n. Liebig. 378. Zersetzung durch verdünnte Säuren n. Mulder. 664. Bleioxydverbindung n. Peligot. 672.
Zuckerrunkelrübe, Untersuchung von Braconnot. 415.

II. Autoren-Register.

Abich. 433.
Alth. 401.
Ammermüller. 280.
Aschoff. 199.
Batley. 495.
Becker. 191.
Becquerel. 367.
Bel. 50.
Bernays. 558.
Berthemot. 861.
Berzelius. 1. 203. 209. 287. 746. 753. 755. 768.
Beschorner. 801.
Bette. 14. 90. 313. 331.
Bineau. 779.
Biot. 742.
Bischoff. 419.
Blanchet. 347.
Bley. 46. 159. 398. 525.
Blücher, H. v. 596.
Boehm. 549.
Böttger, R. 472. 542. 637.
Bohlig. 519.
Bolle. 351.
Bouchardat. 47.
Boudet. 496.
Boussingault. 50. 688.
Boutigny. 47.
Boutin. 332.
Boutron. 116. 527.
Braconnot. 415.
Brandes, R. 190. 193. 302. 344. 352. 549.
Brant, J. 465.
Brendecke. 273.
Bromeis. 612. 780.
Buchner sen. 12. 227. 233. 361.
Bunsen. 224.
Bussy. 116. 358.
Cahours. 829.
Capaun. 794.
Capitaine. 158. 170. 879.
Chevreul. 884.
Chrestien. 397.
Colin. 236.
Couerbe. 397. 757.
Cozzi. 48.
Crasso. 440.
Daniell. 874.
Davidson. 569.
Davy. 352.
Dechastelus. 861.
Devergie. 577. 581.
Deville. 865.
Donovan. 395. 495.
Duflos. 703. 714. 716. 750. 782. 783. 847. 848.
Dumas. 185. 606. 630. 643.
Dupré. 686.
Edwards. 236.
Elsner. 380.
Engelmann. 12.
Erdmann. 113. 289. 305. 637. 785.
Ettling. 833.
Euler. 166.
Fellenberg. 422.
Figuier. 397.
Forchhammer. 565.
Frémy. 116. 527. 705. 845.
Frenzel. 553.
Fritzsche, J. 16. 174. 177. 430. 763.
Fuchs. 491.
Gay-Lussac. 56.
Geiseler. 195. 393. 403. 553.
Gerhardt. 309. 359. 828.
Girardin. 158. 817.
Gmelin, L. 111.
Gmelin, C. G. 427. 542.
Göppert. 31. 47.
Golfier-Besseyre. 111.
Graham. 352. 407.
Grandoni. 64.
Grimaud. 31.

Gulliver. 95.
Haenle. 14. 158.
Hamburger. 42.
Hansmann. 352. 382. 526.
Hare. 737. 750.
Hebberling. 352. 384.
Hedrich. 348.
Heller 470.
Henry. 127.
Herberger. 138. 166. 880. 893.
Herzog. 492.
Hervy, O. 806.
Hess. 369. 723.
Heumann. 363.
Honnoraty. 239.
Hopff. 16.
Jahn, F. 497. 694.
Johnston. 700. 722.
Jonas. 47. 526.
Jourdain. 605.
Jung. 471.
Kane. 325. 337. 394. 406.
Kemp. 494.
Kersten. 202. 782.
Kircher. 39. 127. 144 271.
Knapp. 52.
Knox. 468.
Kopp, H. 508. 725. 830. 849. 851.
Krüger. 348.
Krug. 628.
Kuhlmann. 229. 316. 321.
Lamark. 92.
Landerer. 11. 14. 48. 79. 479. 488. 489.
Langlois. 335.
Latour de Trie. 15.
Laurent. 385. 389. 657.
Lecanu. 641.
Lefortier. 595.
Leroy. 119.
Levol. 109.
Leykauf. 607. 623. 656. 672. 688. 720. 864.
Liebig. 27. 54. 96. 159. 372. 384.
Lindley. 449. 465. 466.
Löwig. 10. 145. 182. 199. 266. 451. 529. 575.
Louradour. 304.
Lübekind. 240.
Magouty. 400.
Malaguti. 365. 796.
Marbach. 188.
Marchand. 47. 98. 103. 522. 571. 682. 721. 782.
Marshall. 91.
Martius, Th. 347. 863.
Mayo. 95.
Melsens. 158.
Meurer. 127.
Meyer, H. 789.
Mitscherlich. 10. 283. 329.
Mohr. 73. 554.
Monheim. 112.
Morin. 9. 396.
Mouchon. 384. 397.
Müller. 191. 193. 381.
Mulder. 40. 100. 135. 513. 572. 660. 673.
Mylius. 782.
Oenicke. 447.
Orfila. 591. 595.
Osann. 109.
O'Shaugnessy. 15. 523.
Otto. 352.
Paget. 93.
Pasquier, A. du. 653.
Payen. 419.
Peligot. 418. 645. 649. 651. 672.
Pelletier. 889.
Persoz. 111. 843.
Pfaff. 314.
Planche. 859.
Plantamour. 111.
Polex. 47.
Poumarède. 15.
Prater, H. 190.
Preisser. 158. 817.
Preuss. 576.
Probst. 33.
Provostaye, de la. 689.
Redtenbacher. 384. 598. 776.
Rees. 95.
Regnault. 17. 28. 111. 647. 738.
Reinsch, H. 15. 157. 165. 400. 476. 506.
Reuss. 414.
Richter, W. 49. 562.
Richters. 781.
Ricker. 347.
Riegel. 526. 896.
Robiquet. 358.
Rose, A. 481.
Rose, H. 2. 97. 140.
Saemann. 625.
Schaffgotsch, Graf F. v. 418.
Schlesinger, S. 490.
Schmidt, G. 881.
Schmidt, J. 16. 46. 462.
Schmidt, Xav. 123.
Schönbein. 585.
Schulze. 858.
Schweizer. 150. 161. 257. 534.
Simon, J. E. 79. 95. 545.
Simon, J. F. 47. 237. 383. 447. 495. 561. 757.
Soubeiran. 170. 177. 879.
Spielmann. 314.
Stas. 631.
Steer. 413. 431.
Stenhouse. 89. 828. 843. 845.

Stickel. 197.
Storch. 108.
Terquem. 781.
Thomson. 626.
Torosiewicz. 447.
Trousseau. 228.
Ure. 573.
Vahl. 92.
Varentrapp. 601. 769.
Veltmann. 591.
Venghaus. 718.
Virey. 861.
Völckel. 469. 828.
Vogel. 96. 277. 609.
Voget. 191.
Wackenroder. 29. 105. 235. 380. 617. 623.
Walter. 129. 654. 889.
Walz. 59.
Weidmann. 145. 150. 161. 182. 199. 257. 266. 451. 529. 534.
Weigand. 173.
Weppen. 576.
Wiggers. 88.
Wight. 91.
Will, H. 604. 827.
Winckler. 120. 159.
Wittrin. 351.
Wittstein. 412. 611. 725.
Wittstock. 2.
Wöhler. 55. 94. 542. 548. 592. 607. 847.
Wolf. 14. 272.
Wright. 524.
Young. 336.
Zeise. 65. 66. 81.
Zeller. 175. 487.
Zenneck. 225. 724.
Zinin. 460.

III. Anzeigen.

Bärecke in Eisenach. 400. 831.
Brockhaus in Leipzig. 511.
Deiter in Münster. 768.
Eisenach in Leipzig. 543.
Enke in Erlangen. 464.
E. Fleischer in Leipzig. 608.
F. Fleischer in Leipzig. 816.
Gebhardt in Grimma. 624.
Hirschwald in Berlin. 96. 864.
Hirt in Breslau. 464.
Kummer in Leipzig. 592.
Kunze in Mainz. 368.
Laupp in Tübingen. 751. 752.
Lehnhold in Leipzig. 608.
Mauke in Jena. 832.
Polet in Leipzig. 640.
A. Schmidt in Jena. 592. 783.
Schrag in Nürnberg. 544.
Schüller in Crefeld. 192. 624.
Schulthess in Zürich. 159.
Vieweg u. Sohn in Braunschweig. 128. 176. 607. 672. 703. 752.
Volke in Wien. 144.
Volkmar in Leipzig. 639.
Voss in Leipzig. 48. 192. 272. 368. 512. 637. 638. 639.
Weinedel in Leipzig. 751.
O. Wigand in Leipzig. 543.

Abendroth u. Holle, pharm. Institut in Dresden. 80. 96. 112. 431. 448. 463.
Administrationsgesuch eines Apothekers. 432. 448.
Anstellungsgesuch. 144. 160.
Apothekenverkauf. 32.
Apothekerverein, norddeutscher; Generalversammlung in Leipzig. 463. 528.
Apparat zu Verfertigung von Mineralwässern zu verkaufen. 240. 272.
Bartling, Berthold u. Wöhler, Erklärung. 816.
Batka, Empfehlung seiner Reagentienkästen. 832.
Gressler in Saalfeld, Apothekenverkäufe. 32 414. 432. 512. 544. 768. 832.
Hoffmann u. Eberhardt in Berlin, Empfehlung physikalischer, chemischer und pharmaceutischer Apparate. 32. 64. 80. 96. 160. 224. 304. 368. 432. 528. 576. 640. 703. 848.
Lindes, pharm. Institut in Berlin. 112. 176. 240. 496. 560. 624.
Loefasz in Danzig, Apothekenverkäufe. 400. 414. 463.
Marquart, pharm. Institut in Bonn. 160. 224. 496. 528. 560.
Müller u. Schwerdtfeger in Freystadt, Blutegelverkauf. 176. 640. 703.
Oertel, Nachweisung einer Apothekergehülfenstelle. 48.
Schmidt in Berlin, Apothekenverkauf. 48. 64.
Siemers, Empfehlung von Korkspunden mit Holzdeckel. 414.
J. Voss, Herbarienanzeige. 752.
Wackenroder, pharm. Institut in Jena. 31. 480.

Leipzig, Druck von Hirschfeld.

Fig. 2.

Fig. 1.

Fig. 3.

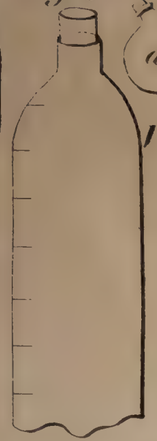


Fig. 5.

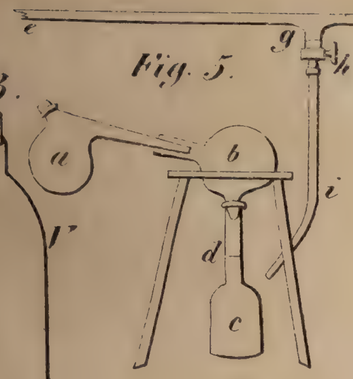


Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 4.

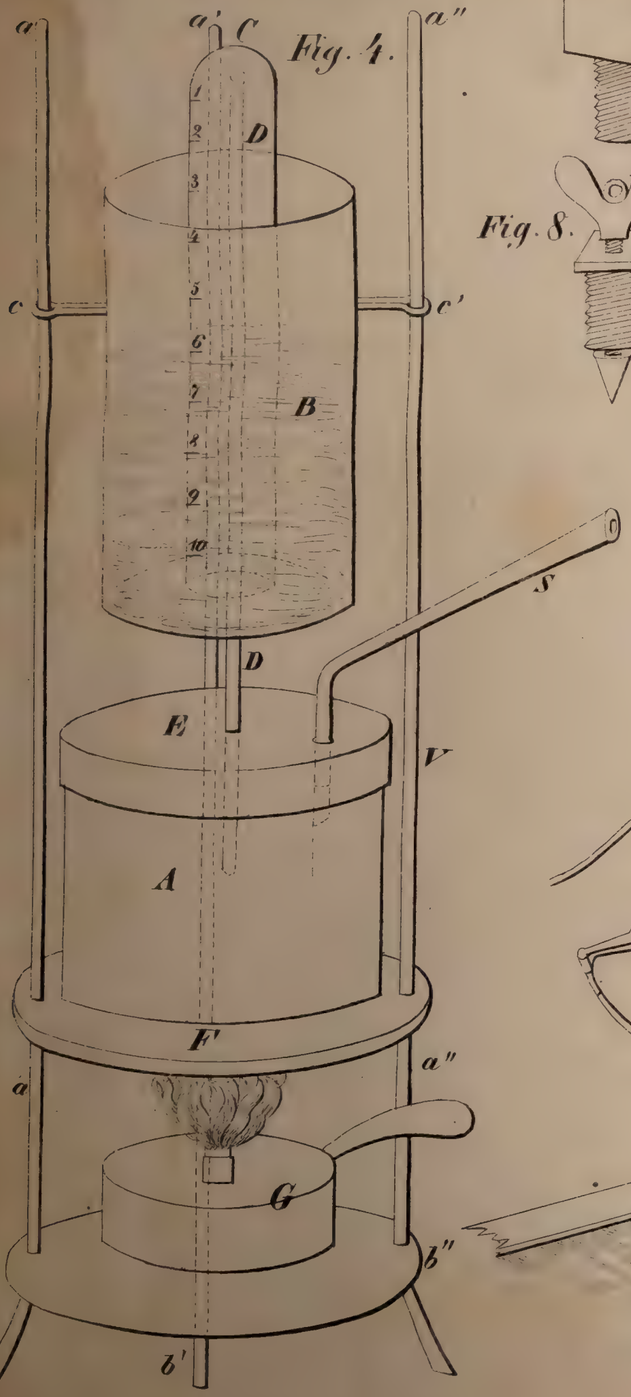


Fig. 9.

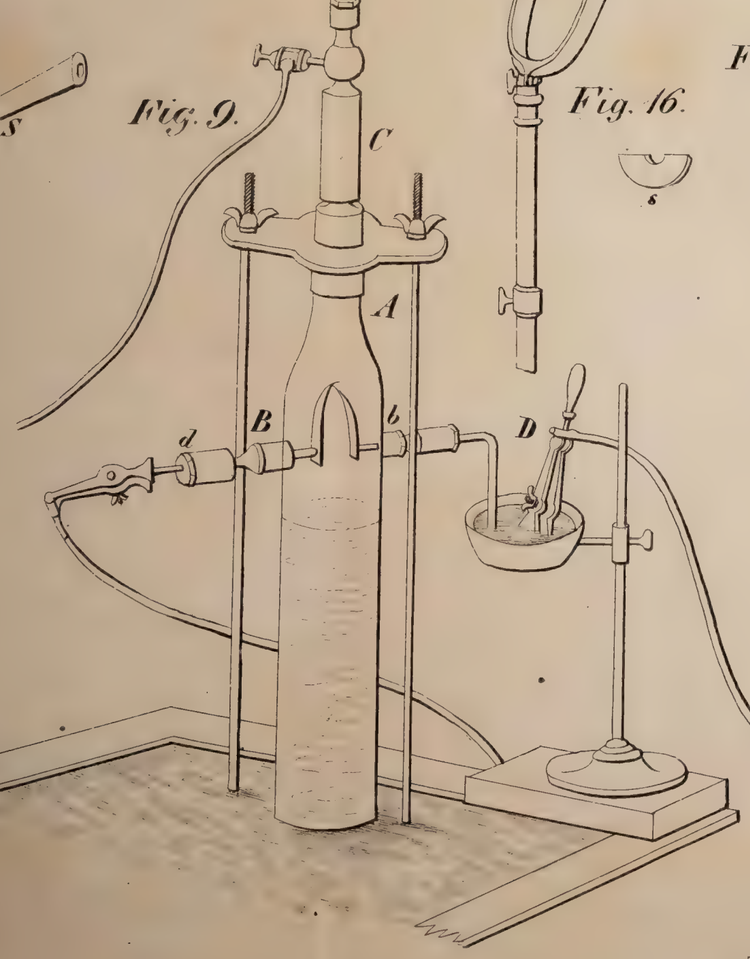


Fig. 16.

Fig. 6.

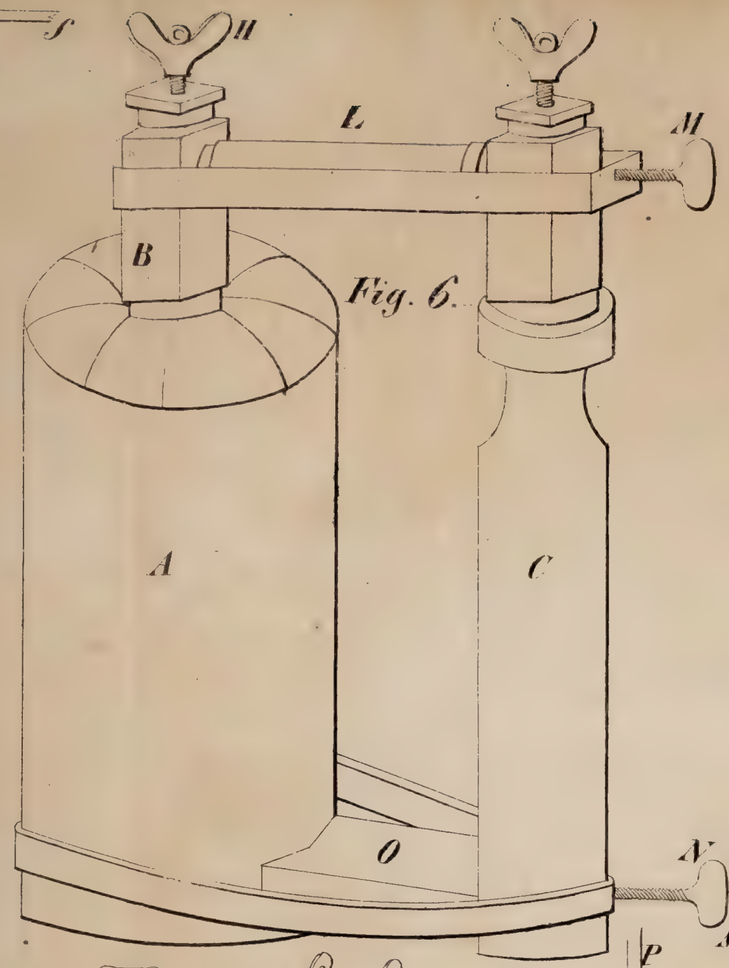


Fig. 10.

Fig. 13.

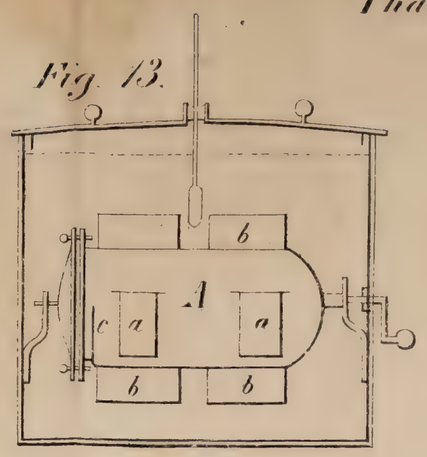


Fig. 12.

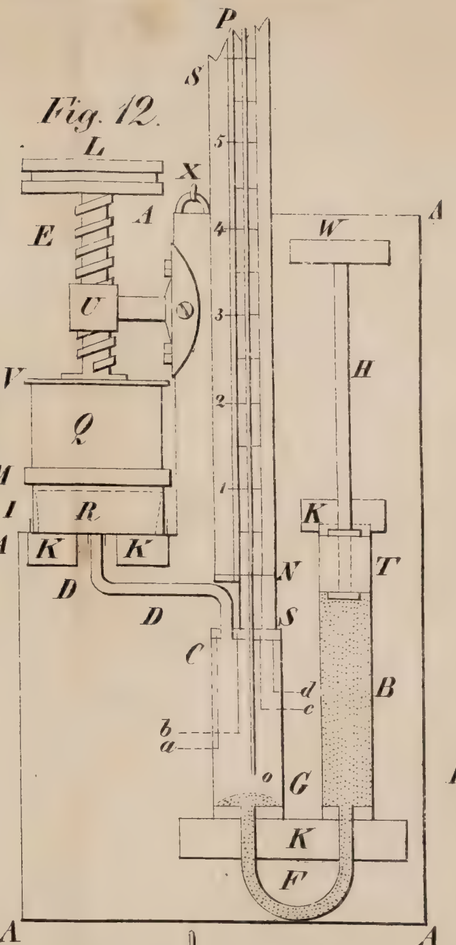


Fig. 15.

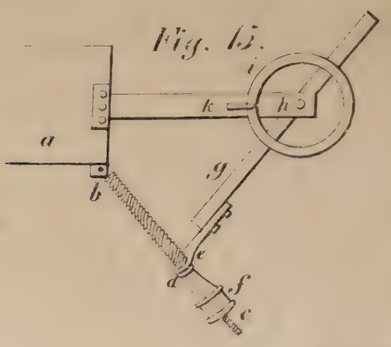


Fig. 11.

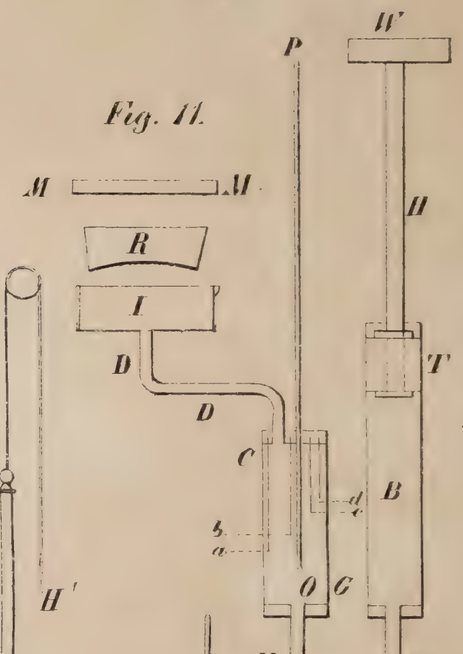
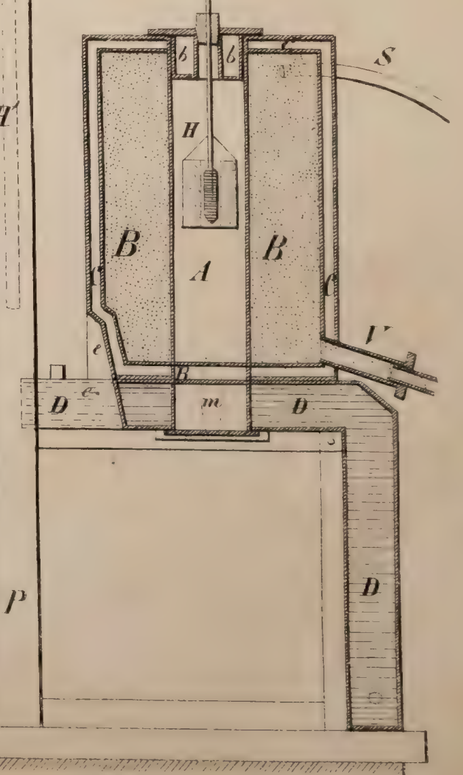


Fig. 14.



SOCIETY
OF